# Zur Konstitution der gemischten Azoverbindungen.

---

Von der

**K. Technischen Hochschule zu München**

**zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation.**

Vorgelegt von

**Otto Laue**
aus Crimmitschau.

Referent:
**Prof. Dr. Andreas Lipp.**

Korreferent:
**Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.**

---

Tag der mündlichen Prüfung: 3. August 1906.

---

**München, 1906.**
Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

# Zur Konstitution der gemischten Azoverbindungen.

Von der

**K. Technischen Hochschule zu München**

zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

**Otto Laue**
aus Crimmitschau.

Referent:
**Prof. Dr. Andreas Lipp.**

Korreferent:
**Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.**

Tag der mündlichen Prüfung: 3. August 1906.

**München, 1906.**
Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

*Seinen lieben Eltern*

*in Dankbarkeit gewidmet.*

Unter Azoverbindungen versteht man organische Verbindungen, welche die Atomgruppe — N = N —, die sogenannte Azogruppe, enthalten, die im Gegensatze zu den Diazoverbindungen beiderseits an Kohlenstoff gebunden ist. Je nachdem diese Gruppe zwei Benzolkerne, substituierte Benzolkerne oder überhaupt zwei aromatische Reste miteinander verbindet, oder nur an einen solchen gebunden ist, während auf der andern Seite ein anderer, nicht aromatischer Kohlenwasserstoffrest damit in Verbindung steht, unterscheidet man einfache oder rein aromatische und gemischte Azoverbindungen.

Diese Verbindungen werden im allgemeinen hergestellt durch Diazotieren eines primären aromatischen Amins und Zusammenbringen der erhaltenen Diazolösung mit der alkalischen, sauren oder neutralen Lösung des anderen Komponenten. Der hierbei stattfindende Vorgang wird nach dem Vorschlage von Bamberger jetzt allgemein mit dem Worte „Kuppeln“ bezeichnet. Die entstandenen Azoverbindungen fallen entweder direkt aus oder müssen ausgesalzen werden, d. h. es wird ihrer Lösung Kochsalz zugesetzt, wodurch sie gefällt werden, da sie in Kochsalzlösung unlöslich sind.

Die Ursubstanz aller Azoverbindungen, das Azobenzol, ist zwar intensiv orangerot gefärbt, aber doch kein Farbstoff. Erst durch Einführung auxochromer Gruppen,[1]) die dem neutralen Azobenzol sauren oder basischen Charakter verleihen, erhält man Azofarbstoffe. Da nun durch Variieren dieser Gruppen und die grosse Anzahl der Kohlenwasserstoffe, die man durch die Azogruppe verbinden kann, sowie durch Anhäufung beider im Molekül die Möglichkeit gegeben ist, eine sehr grosse Zahl

[1]) Bezeichnung nach Witt, Ber. 21. 325.

von Azoverbindungen zu erhalten, die durch die existierenden Isomerien beim Benzol und seinen Homologen noch bedeutend erhöht wird,[2]) so ist leicht einzusehen, welche Wichtigkeit die Azoverbindungen für die organische Chemie besitzen, zumal viele durch ihren Farbstoffcharakter auch hohe technische Bedeutung erlangt haben.

Es haben sich bei den rein aromatischen und auch bei den gemischten Azoverbindungen gewisse Isomerie- oder Tautomerieverhältnisse gezeigt, die Veranlassung zu Meinungsverschiedenheiten über die Konstitution dieser Körper gegeben haben. Aber soviel auch schon über diese gearbeitet worden ist, so haben die Untersuchungen doch noch zu keinem endgültigen Abschluss geführt und es ist ganz besonders die Frage der Konstitution der gemischten Azoverbindungen mit wenigen Ausnahmen noch keineswegs vollständig gelöst.

Ich machte es mir zur Aufgabe, die historische Entwicklung dieser interessanten Frage zu studieren und gebe im folgenden eine kurze Zusammenstellung der betreffenden Daten.

Man kann die hierher gehörigen Körper entweder als wahre Azoverbindungen:

$$\rangle CH - N = N - C_6H_5$$

oder als Hydrazone:

$$\rangle C = N - NH - C_6H_5$$

auffassen.

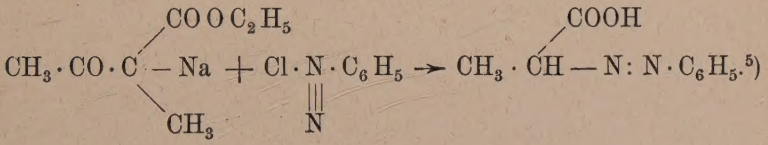
Zunächst wäre anzunehmen, dass man auf Grund der Darstellungsweise für die einzelnen Verbindungen müsste voraussagen können, ob ein Azo- oder Hydrazokörper entstehen würde. Dies ist jedoch nicht der Fall, da manche dieser Verbindungen bei ihrer Entstehung eine Umlagerung durch Wasserstoffwanderung erfahren, andere nicht.

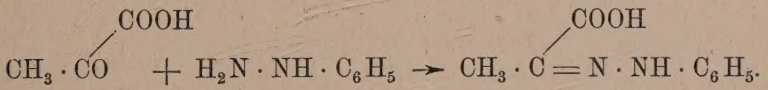
---

[2]) In seinem im Jahre 1897 erschienenen Werk: „Chemische Technologie der Azofarbstoffe mit besonderer Berücksichtigung der deutschen Patentliteratur", I. Teil, gibt C. Bülow die aus den bis dahin bekannten Azokomponenten möglichen Kombinationen zu rund 100 Millionen an.

Dies haben besonders die in jüngster Zeit unternommenen Arbeiten verschiedener Forscher ergeben, die übereinstimmend beweisen, dass sich unter Umständen die Phenylazo- in die Phenylhydrazogruppe oder auch umgekehrt die letztere in die erstere umlagern kann. Es sind Fälle bekannt, in denen man je nach Wahl der Ausgangsmaterialien nur die Azo- oder die Hydrazoverbindung erhalten sollte; tatsächlich waren jedoch die Reaktionsprodukte in beiden Fällen identisch. So haben sich z. B. Verbindungen, die aus Diazobenzol und den Natriumsalzen gewisser Methylenverbindungen entstehen, als identisch erwiesen mit solchen, die aus Phenylhydrazin und gewissen Keto- oder Aldehydoverbindungen erhalten werden.

Zuerst fanden Japp und Klingemann,[3]) dass die von ihnen aus Diazobenzolchlorid und Methylacetessigester erhaltene Phenylazopropionsäure die gleiche Verbindung ist, die E. Fischer und Jourdan[4]) aus Phenylhydrazin und Brenztraubensäure erhalten hatten:





Weiter wiesen erstere Autoren[6]) nach, dass das aus Benzolazoacetessigester herzustellende Benzolazoaceton mit Phenylhydrazin eine Verbindung gibt, die identisch ist mit der von v. Pechmann aus Phenylhydrazin und Brenztraubensäurealdehyd erhaltenen.

---

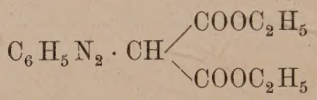
[3]) Ber. 20. 3398; Ann. 247. 190.

[4]) Ber. 16. 2244.

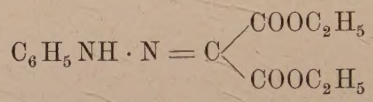
[5]) Es wird bei dieser Reaktion gleichzeitig eine Acetylgruppe abgespalten; Ber. 20. 2942, Ann. 247. 190.

[6]) Ber. 20. 3399; Ann. 247. 194.

Ähnliche Verhältnisse fand R. Meyer[7]) bei Einwirkung von Diazoniumchlorid auf Natriummalonsäureäther einerseits und von Phenylhydrazin auf Mesoxalsäureäther andererseits. Die entstehenden Verbindungen, von denen sich folgende Zusammensetzungen voraussetzen liessen:



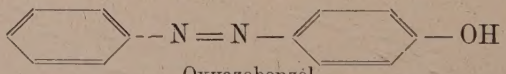
und



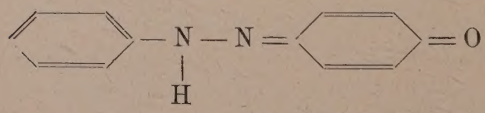
waren identisch.

Ferner beobachtete L. Knorr die Identität der Reaktionsprodukte aus Phenylmethylpyrazolonnatrium in alkalischer Lösung und Diazobenzolchlorid einerseits und aus Rubazonsäure und Phenylhydrazin andererseits.[8]) Weiter sind nach Knorr mit diesen Produkten die Verbindungen identisch, die man erhält aus Phenylmethylisonitrosopyrazolon mit Phenylhydrazin, aus dem Osazon der Acetylglyoxylsäure durch innere Anhydridbildung und schliesslich aus Phenylmethylketopyrazolon und Phenylhydrazin.[9])

Man hat indes, wie eingangs erwähnt, auch bei den einfachen Azoverbindungen ähnliche Verhältnisse gefunden, die besonders bei denen beobachtet worden sind, die sich auch als Hydrazone der Chinone und Chinonimide auffassen lassen, wie es die folgenden Formeln veranschaulichen:



Oxyazobenzol.



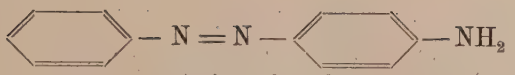
Benzochinonphenylhydrazin.

---

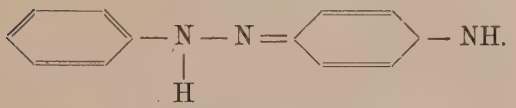
[7]) Ber. 21. 118. Chemikerzeitung 1887, 836.

[8]) Ann. 238. 183.

[9]) Inaug.-Dissert. Pschorr, Jena 1893.



Aminoazobenzol.



Phenylhydrazonchinonimid.

Denn es sind Phenylhydrazone, die aus Phenylhydrazin und Chinonen hergestellt sind, identisch mit den Azofarbstoffen, die durch Kuppeln des entsprechenden Phenols mit Diazoniumchlorid entstanden sind. Als Beispiel mag noch folgendes angeführt sein: α-Naphtochinon bildet mit Phenylhydrazin eine Verbindung nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_6O_2 + H_2N \cdot N \cdot H \cdot C_6H_5 = C_6H_5N \cdot N = C_{10}H_6 = O + H_2O.$$

Beim Zusammenbringen von Diazobenzolchlorid mit α-Naphtol tritt folgende Reaktion ein:

$$C_{10}H_7OH + C_6H_5N : NCl = C_6H_5 \cdot N = N - C_{10}H_6OH.$$

Die beiden so erhaltenen Körper sind jedoch identisch, wiewohl die obigen Gleichungen die Entstehung verschiedener Körper erwarten lassen.

Anders sollten sich dagegen die entsprechenden β-Verbindungen nach Zincke und Bindewald[10]) verhalten. Hiernach sind Benzolazo-β-naphtol und das Hydrazid des β-Naphtochinons nicht identisch, haben aber viel Ähnlichkeit, und beide Forscher halten die letztere für eine Hydrazoverbindung. Später bringen jedoch E. Nölting und Grandmougin[11]) den Beweis der Identität dieser beiden Körper und nehmen für beide die Azostruktur an.

Es spielen hier nun ausserdem noch die durch die Konstitution des Naphtols gegebenen Isomerieverhältnisse eine Rolle, indem Oxyazoverbindungen, die Hydroxyl in Parastellung zur Azogruppe enthalten, den Charakter wahrer

[10]) Ber. 17. 3026.
[11]) Ber. 24. 1592.

Phenole haben, während die Eigenschaften entsprechender Orthoverbindungen sich besser durch die Hydrazonformel erklären lassen. So sind zum Beispiel die Azofarbstoffe des β-Naphtols, in denen Orthostellung vorhanden ist, in Alkalien unlöslich, haben also keinen Phenolcharakter. Es werden daher von einigen Forschern die Orthoazofarbstoffe als Hydrazone, diejenigen mit Parastellung als wahre Azoverbindungen betrachtet. Diese Annahme lässt sich jedoch nicht in allen bekannten Fällen aufrecht erhalten.

In einer Abhandlung, in welcher die Hydrazonformel vertreten wird, erklärte H. Goldschmidt[12]) die Isomerie durch den ionisierten Zustand, in dem die Komponenten sich bei der Reaktion befinden.

Man kann, trotz verschiedener einschlägiger Arbeiten und Veröffentlichungen, die Frage nach der Konstitution der hierher gehörigen rein aromatischen Azoverbindungen beziehungsweise Azofarbstoffe noch nicht für abgeschlossen erklären.

In viel weiterem Umfange als diese sind die fettaromatischen Verbindungen Gegenstand der Untersuchung gewesen. Wie schon erwähnt, wurden bei diesen ähnliche Beobachtungen gemacht wie bei den genannten rein aromatischen Azoverbindungen, doch sind hier die Isomerie- oder Tautomerieverhältnisse viel zahlreicher und komplizierter.

Bevor man die durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf aliphatische Ketoverbindungen entstandenen Produkte kannte, hat man die auf dem Weg der Diazotierung erhaltenen Verbindungen als wahre Azoverbindungen betrachtet. Späterhin sah man sie meist als Hydrazone an.

Das sogenannte Benzolazoaceton von V. v. Richter und Münzer,[13]) etwa zur gleichen Zeit auch von Landsberg hergestellt, wurde von diesen als Azoverbindung aufgefasst und anfangs ebenso von Japp und Klingemann. Es erhielt folgende Formel: $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N : N \cdot C_6H_5$. Letztere beiden Forscher

[12]) Ber. 23. 257 und Ber. 24. 2316.
[13]) Ber. 17. 1928.

erbrachten aber später[14]) den exakten Beweis, das es eine Hydrazoverbindung ist und formulierten sie demnach: $CH_3 \cdot CO \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Eine Stütze für ihre Annahme sahen sie in dem aus ihrer Verbindung mit Phenylhydrazin erhaltenen Körper:

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot C : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \quad | \\ CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5, \end{array}$$

da er identisch ist mit dem von v. Pechmann aus Brenztraubenaldehyd mit Phenylhydrazin hergestellten:

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot C \cdot CHO + 2H_2N \cdot NH \cdot C_6H_5 = CH_3 \cdot C \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \quad \| \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \\ \quad O \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad N \cdot NH \cdot C_6H_5 + 2H_2O \end{array}$$

und schlossen dann, dass durch Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Acetessigester und seine Analoga oder auf deren Monalkylderivate Hydrazone entstehen.

Im Widerspruch mit ihnen nimmt R. Meyer[15]) eine Umlagerung des Hydrazons in die Azoverbindung an, also eine Wasserstoffwanderung vom Stickstoff zum Kohlenstoff. Dieser Forscher schliesst dann weiter, dass sie wohl auch bei Bildung anderer färbender Hydrazone, so zum Beispiel bei dem Tartrazin, statthabe und dass dieses auch eine Azoverbindung sei.

Ebenso ist Bernthsen[16]) geneigt, bei der Reaktion zwischen Phenylhydrazin und Acridylaldehyd eine Umlagerung anzunehmen. Er schliesst aus dem stark ausgesprochenen Farbstoffcharakter der entsprechenden Verbindung auf Vorhandensein der Phenylazogruppe. Dagegen nimmt E. Fischer für die Osazone, zu denen damals auch das Tartrazin gerechnet wurde, die Hydrazoformel an.

V. Meyer[17]) hielt den Benzolazoacetessigester zuerst für eine Azoverbindung. Später[18]) aber suchte er die beobachtete Unlöslichkeit in Alkali durch die Hydrazoformel zu erklären,

[14]) Ber. 20. 3398 und Ann. 247. 190.
[15]) Ber. 21. 118.
[16]) Ber. 20. 1549 und Ber. 21. 743.
[17]) Ber. 11. 1418.
[18]) Ber. 21. 11.

besonders wegen seiner gegenteiligen Beobachtung am Benzolazonitroäthan. Eine weitere Stütze für diese Erklärung sah er in der Beobachtung von R. Meyer (l. c.) bezüglich der Identität der Verbindungen aus Diazobenzol und Malonsäureäther und aus Phenylhydrazin und Mesooxalsäureester, da bei der Bildung eines der beiden Körper Atomverschiebung eintreten muss. Die gleiche Atomwanderung nahm V. Meyer auch bei Einwirkung von Diazobenzol auf Acetessigester an:

$$CH_3 \cdot CO \cdot \underset{\displaystyle N : N \cdot C_6H_5}{\overset{|}{CH}} \cdot CO \cdot OC_2H_5 \rightarrow CH_3 \cdot CO \cdot \underset{\displaystyle N \cdot NH \cdot C_6H_5}{\overset{\|}{C}} \cdot CO \cdot OC_2H_5.$$

Er folgert dann weiter, dass auch das Benzolazoaceton von V. v. Richter eine Hydrazoverbindung ist, formuliert sie:

$$CH_3 \cdot CO \cdot \underset{\displaystyle N \cdot NH \cdot C_6H_5}{\overset{\|}{CH}}$$

und hält desgleichen die von Japp und Klingemann erhaltene Benzolazopropionsäure für eine Hydrazoverbindung und erklärt damit die Identität dieser mit der von E. Fischer hergestellten Verbindung aus Phenylhydrazin und Brenztraubensäure.

Als dann aber die Löslichkeit der genannten Produkte in Alkali beobachtet wurde,[19]) womit die Hauptstütze für die Annahme der Hydrazoformel fiel, behielt sie V. Meyer doch bei, gestützt auf die Voraussetzung, dass Hydrazone, wenn in ihnen die Gruppe $C_6H_5 — NH — N = C =$ mit genügend negativen Radikalen in Verbindung stehe, saure Eigenschaften besitzen können. Im allgemeinen aber kommt er zu dem Schluss, dass bei Einwirkung von Diazoverbindungen auf aliphatische Körper die Reaktion in verschiedenem Sinne verlaufen könne und dass in jedem einzelnen Falle zu ermitteln ist, welches die Konstitution der stickstoffhaltigen Gruppe sei.

Das Zustandekommen der Umlagerung erklärt V. Meyer durch Mitwirkung von zwei Molekülen Wasser, dessen Bestand-

[19]) Ber. 21. 2121.

teile $H_4$ und $O_2$ getrennt reduzierend und oxydierend wirken. Die Entstehung des Hydrazons des Malonsäureesters statt der Azoverbindung ist dann folgendermassen zu denken. Das Diazobenzolchlorid wird hiernach durch vier Atome Wasserstoff zu salzsaurem Phenylhydrazin reduziert, die Methylengruppe der Malonsäure dagegen durch den Sauerstoff zu Karbonyl oxydiert und beide wirken dann aufeinander ein:

$$\begin{array}{l} C_6H_5N:N\cdot Cl + 2H_2 = C_6H_5NH\cdot NH_2\cdot HCl, \\ \begin{array}{l} CH_2\cdot COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2\cdot COOC_2H_5 \end{array} \quad + O_2 \quad = \begin{array}{l} CH_2\cdot COOC_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2\cdot COOC_2H_5 \end{array} \quad + H_2O, \\ \begin{array}{l} CH_2\cdot COOC_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2COOC_2H_5 \end{array} + C_6H_5NH\cdot NH_2 = \begin{array}{l} CH_2\cdot COOC_2H_5 \\ | \\ C=N\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ | \\ CH_2\cdot COOC_2H_5 \end{array} + H_2O + HCl. \end{array}$$

Ohne diese Annahme würde die Reaktion nach folgender Gleichung zu formulieren sein:

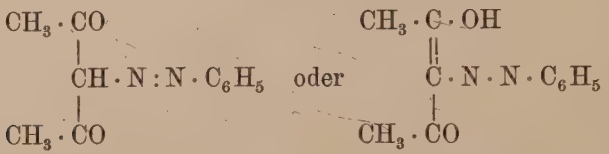
$$\begin{array}{l} \begin{array}{l} CH_2\cdot COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2\cdot COOC_2H_5 \end{array} + C_6H_5N:N\cdot Cl = \begin{array}{l} CH_2\cdot COOC_2H_5 \\ | \\ CH\cdot N:N\cdot C_6H_5 \\ | \\ CH_2\cdot COOC_2H_5 \end{array} + HCl. \end{array}$$

Der Ansicht Meyers, dass diese Verbindungen Hydrazone seien, haben sich einige Forscher angeschlossen. Claisen und Beyer aber bringen Argumente gegen eine solche Auffassung und treten der, wie sie sagen, zu weitgehenden Verallgemeinerung entgegen, dass alle Körper mit dem Atomkomplex — $CO\cdot CH_2\cdot CO$ — in Form ihrer Natriumsalze mit Diazoniumchlorid unter Bildung von Hydrazonen reagieren.

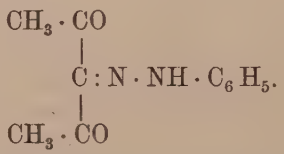
In einer Abhandlung[20]) über die Einwirkungsprodukte des Diazobenzolchlorids auf Natriumsalze einiger β-Diketone und

[20]) Ber. 21. 1697.

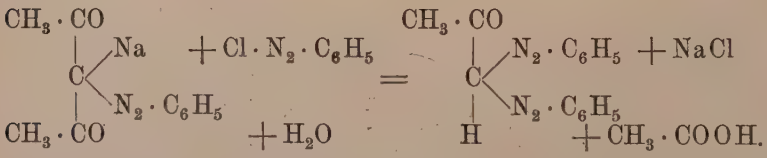
Ketoaldehyde weisen sie deren Azocharakter nach, den sie besonders mit der Fähigkeit der Körper, sich in Alkali zu lösen, begründen. Claisen schlägt zum Beispiel für das Benzolazoacetylaceton eine der folgenden Azoformeln vor:



statt der Hydrazonformel:



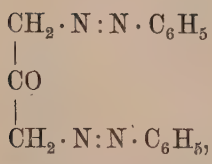
und bringt in einer weiteren Veröffentlichung[21]) eine neue Stütze für diese Ansicht. Denn wie nach seiner Formulierung anzunehmen ist, lässt sich in das Natriumsalz der Azoverbindung tatsächlich noch ein Diazoniumrest einführen, allerdings unter Abspaltung einer Acetylgruppe. Es entsteht ein Acetondisazobenzol:



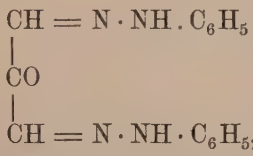
Einen Körper der gleichen Zusammensetzung stellten fast gleichzeitig mit Claisen E. Bamberger[22]) und v. Pechmann[23]) dar. Letzterer hielt die aus Acetondikarbonsäure und Diazobenzol hergestellte Verbindung gleichfalls für eine Azoverbindung und zwar von folgender Struktur:

---

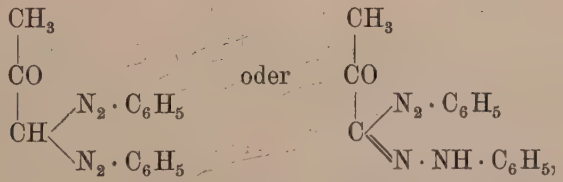
[21]) Ber. 25. 746.
[22]) Ber. 24. 2793 und 3260.
[23]) Ber. 24. 3255.



denn sie war nicht identisch mit der Verbindung von Claisen. Die Bamberger'sche Verbindung dagegen verhielt sich analog wie jene. Sie wird erhalten durch Einwirkung von Diazobenzol in alkalischer Lösung auf Aceton, Acetessigsäure und Benzolazoaceton. Bamberger hält sie für das Dihydrazon des Mesoxalaldehyds:



während Claisen dafür eine der folgenden Strukturen annimmt:



da nach seiner Darstellungsweise anzunehmen wäre, dass Verbindung der beiden Komponenten an der Stelle erfolge, wo der Alkylrest abgespalten wird.

An anderer Stelle[24]) beweist Bamberger die bisher nur angenommene Struktur des symmetrischen Doppelhydrazons des Mesoxaldehyds, das er auch als Nebenprodukt bei der Herstellung des Benzolazoacetons nach Japp und Klingemann erhielt.

v. Pechmann[25]) äussert zunächst keine allgemeine Ansicht nach der einen oder anderen Seite, sondern schliesst aus

[24]) Ber. 24. 3261.

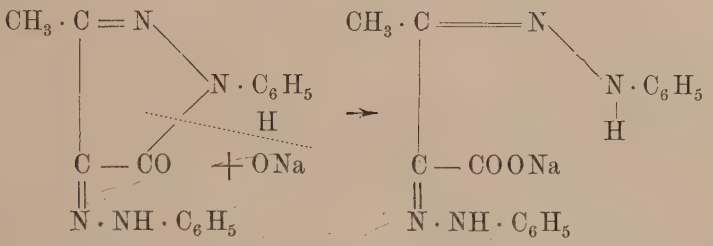
[25]) Ber. 24. 3256.

den Beobachtungen von R. Meyer, Japp und Klingemann und andererseits von Claisen und Beyer, dass die Reaktion in verschiedenem Sinne verlaufen könne, und dass bis auf weiteres in jedem einzelnen Falle untersucht werden müsse, ob eine Azo- oder Hydrazinverbindung entstanden ist. Er gelangt zu der Annahme, dass das Diazobenzol in zwei tautomeren Formen reagieren kann, indem es einerseits in der Diazoform: $C_6H_5N:N\cdot OH$ zu Azoverbindungen, als Nitrosamin: $C_6H_5NH\cdot NO$ andererseits zu Hydrazinderivaten führt, ohne dass die für den Verlauf der Reaktion massgebenden Bedingungen bekannt sind. Speziell über die obenerwähnte Verbindung aus Acetondikarbonsäure und Diazoniumchlorid ist er der Meinung, eine Azoverbindung vor sich zu haben. Ein Jahr später nimmt v. Pechmann diese Untersuchungen aus verschiedenen Gründen wieder auf[26]) und kommt dabei zu der Überzeugung, dass Hydrazone vorliegen. Zu denselben Resultaten führen die gleichzeitig und über die gleichen Verbindungen vorgenommenen Arbeiten von Bamberger.[27]) Ersterer kommt zu der ganz allgemeinen Annahme, dass bei Reaktionen von Diazobenzol mit Verbindungen aus der Fettreihe stets Hydrazone entstehen mit Ausnahme der Körper, die aus aliphatischen Nitrokarbüren und Diazobenzol sich bilden, die nach V. Meyer[28]) wirkliche Azokörper sind.

L. Knorr[29]) hielt die von ihm hergestellten und untersuchten Verbindungen, die eingangs Erwähnung gefunden haben, zuerst für Azoverbindungen. Später[30]) nimmt er jedoch auf Grund einiger Bildungsweisen und gemäss der von Japp und Klingemann sowie von V. Meyer gemachten Beobachtungen die Hydrazonstruktur an. Gegen diese scheint ihm nur die Alkalilöslichkeit zu sprechen, doch findet er eine

[26]) Ber. 25. 3190.
[27]) Ber. 25. 3201.
[28]) Ber. 21. 14.
[29]) Ann. 238. 183.
[30]) Ber. 21. 1202.

Erklärung dafür zum Beispiel bei dem Hydrazon des Phenylmethylketopyrazolons durch die Annahme, dass unter dem Einfluss des Alkalis das Natriumsalz der Diphenylhydrazonacetylglyoxylsäure entstehe, also eine Aufspaltung des Pyrazolonringes erfolge:



eine Behauptung, der später widersprochen und die auch widerlegt wird von C. Bülow[31]) und von A. Eibner.[32]) Von diesen beiden Forschern stammen die letzten Arbeiten über die Konstitution der gemischten Azoverbindungen. Ersterer bringt in einer Reihe von Veröffentlichungen neues Material zu Gunsten der Azostruktur. Bei Untersuchungen über Acetessigesterkombinationen,[33]) für deren Hydrazonstruktur Beweise noch nicht erbracht sind, führen ihn die tinktoriellen Eigenschaften des Benzolazoacetessigesters, sein übereinstimmendes Verhalten mit dem echter Azokörper, die Nichtacetylierbarkeit und die Nichtmethylierbarkeit mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung, ferner das indifferente Verhalten gegen Benzoylchlorid und gegen die Einwirkung von Diazomethan zur Azostruktur, ebenso auch die Alkalilöslichkeit der Verbindung.

An dem Verlauf der Reaktion zwischen Diazobenzol und Diacetbernsteinsäureester, der als ein im Methyl substituierter Methylacetessigester anzusehen ist, zeigt Bülow zusammen mit Schlesinger,[34]) dass hier eine Azoverbindung entsteht

[31]) Ber. 32. 203.
[32]) Ber. 36. 2688.
[33]) Ber. 32. 197.
[34]) Ber. 32. 2880.

im Gegensatz zu den Beobachtungen von Japp und Klingemann, die annahmen, dass bei Einwirkung von Diazobenzol auf Methylacetessigester in alkoholischer Lösung unter Abspaltung der Acetylgruppe Brenztraubensäureesterphenylhydrazon sich bildet. In der Bülow'schen Verbindung wird erst bei Behandlung mit Kali oder beim Kochen mit Wasser Acetyl abgespalten, wobei unter Ringschluss 1 Phenyl-3 methylpyrazolon-4·5·dikarbonsäureester entsteht. Bülow fasst diese Ergebnisse zusammen in dem Satze, dass die Einwirkung von Diazobenzol auf aliphatische β-Ketonsäureester in essigsaurer oder neutraler Lösung primär nicht immer zu Hydrazonen, sondern recht häufig zu Azoverbindungen führt, dass dagegen in sekundärer Reaktion fettaromatische Azokörper fast regelmässig in Hydrazonverbindungen übergehen, wenn durch irgend welche Umstände eine elektronegative Gruppe von dem Kohlenstoffatom abgespalten wird, das mit der —N=N— gruppe direkt verbunden ist:

$$R \cdot N : N \cdot \underset{\displaystyle R''}{\overset{\displaystyle R'}{CH}} + H_2O = R \cdot NH \cdot N : \underset{\displaystyle R''}{CH} + R' \cdot OH.$$

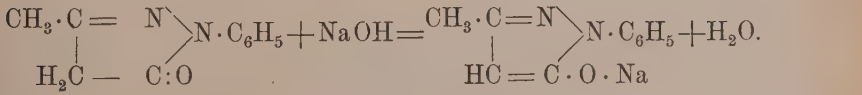
Bezüglich dieser Abspaltung saurer Gruppen bei diesen Reaktionen führten Bülow und Hailer[35]) weitere Arbeiten an einer ganzen Reihe entsprechender Verbindungen aus. Der Verlauf dieser ergibt, dass Verbindungen entstehen, die ganz übereinstimmen mit denen, die durch direkte Vereinigung von Diazoniumchlorid mit den entsprechenden einfachen 1·3·Diketonen erhalten werden und darum, wie diese, als wirkliche Azoverbindungen der aliphatisch-aromatischen Reihe aufzufassen sind. Es besteht allerdings eine grosse Neigung des sauren Methinwasserstoffatoms, vom Kohlenstoff zum Stickstoff zu wandern. Besonders stark ist sie bei Kupplung mit Malonsäure, wobei sofort unzweifelhaft Hydrazonverbindungen ent-

[35]) Ber. 35. 915.

stehen. Spalten die obigen Produkte eine Gruppe ab, so entstehen Hydrazone. Diese Resultate bilden eine neue Stütze für den schon früher von Bülow vertretenen und oben angeführten Standpunkt.

Bis dahin waren die Reaktionen von Diazoniumsalzen mit Verbindungen der aliphatischen Reihe, die eine saure Methylengruppe enthalten, wie Malonsäureester, Acetessigester, Benzoylaceton etc., immer nur in alkalischer, neutraler oder essigsaurer Lösung vorgenommen worden. Bülow[36]) gelang es zuerst, Acetylaceton in stark salzsaurer Lösung mit o-, m- und p-Nitrodiazobenzol zusammenzulegen. A. Eibner[37]) kuppelt freies Pyrazolon mit Diazobenzolchlorid gleichfalls in salzsaurer Lösung. Da hierbei eine Atomwanderung unwahrscheinlich ist, so sehen hierin beide Forscher einen weiteren Beweis für die Annahme, dass nur in wenigen, hinreichend bekannten Fällen Hydrazone, sonst aber Azoverbindungen entstehen.

Die Umwandlung des Pyrazolonderivates des Diazobenzols in das Natriumsalz des Diphenylhydrazonacetylglyoxylsäure durch Einwirkung von Alkali bestreitet, wie schon erwähnt, auch A. Eibner, da das trockene Salz nicht die Eigenschaften eines karbonsauren Salzes hat, und er schlägt vor, diese Frage durch die elektrolytische Leitfähigkeit beider Salze zu entscheiden. Die Löslichkeit auch des Pyrazolons selbst in Alkalien erklärt Eibner nach der Theorie von Hantzsch[38]) als Übergang der Pseudosäure in die wahre Säure entsprechend folgender Gleichung:



Denn beim Einleiten von Kohlensäure in die Lösung des Alkalisalzes wird das freie Pyrazolon wieder ausgefällt; der Pseudosäuretypus ist wieder hergestellt.

---

[36]) Ber. 35. 2187.
[37]) Ber. 36. 2691.
[38]) Ber. 32. 575.

In dem Verhalten des Natriumsalzes des Pyrazolonazobenzols bei dessen Herstellung in alkalischer Lösung sieht A. Eibner einen ferneren Grund für die Annahme der Azostruktur. Beim Zufügen von 1 Mol. Diazobenzolchlorid zu einer sehr verdünnten Lösung von 1 Mol. Pyrazolon in 2 Mol. Ätznatron entsteht zunächst eine tiefgelbe Färbung, ein Beweis, dass sich beide Komponenten zu dem Alkalisalz verbunden haben. Da aber hier nur ein Wasserstoffatom zur Kombination mit Diazoniumchlorid verfügbar ist, kann die entstehende Verbindung nur eine Azoverbindung sein. Bei weiterer Zugabe von Diazobenzol entsteht ein Niederschlag, der sich beim Schütteln anfangs, wo noch verhältnismässig viel freies Ätznatron vorhanden ist, wieder löst, später aber, der Labilität des Alkalisalzes wegen bestehen bleibt. Man erhält schliesslich das freie Pyrazolonderivat, das dieser Bildungsweise gemäss wohl nur als Azoverbindung aufzufassen ist.

Zu Gunsten dieser Ansicht wird dann noch das Verhalten der Verbindung gegen Brom angeführt.

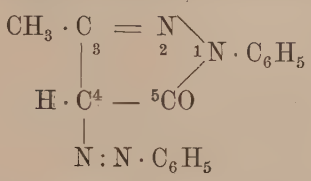
Die weitere Bearbeitung dieses Gegenstandes ist mir von Herrn Dr. A. Eibner überlassen worden und soll im folgenden beschrieben werden. Sie erstreckt sich zunächst auf das Phenylmethylpyrazolonazobenzol, oder kurz Pyrazolonazobenzol genannt, dann auf das Tartrazin, auf dessen nahen Zusammenhang mit der hier behandelten Frage schon von verschiedenen Forschern aufmerksam gemacht worden ist und welches jetzt für ein Pyrazolonderivat gehalten wird. Endlich sollte das Verhalten einer vor einiger Zeit von A. Eibner[39]) hergestellten Verbindung aus Cyklopentadien und Diazoniumsalz in Betracht gezogen werden.

---

[39]) Ber. 36. 2692.

## I. Teil.

### Über das 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-4-azobenzol.



Die Herstellung dieser Verbindung wurde in alkalischer Lösung nach Eibner vorgenommen. 35 g reines, aus Wasser oder Alkohol umkristallisiertes Phenylmethylpyrazolon, erhalten nach den Angaben von L. Knorr,[40]) werden in 16 g Ätznatron gelöst und die auf 4—5 l verdünnte Lösung in Eiswasser gekühlt. Dazu giesst man unter gutem Rühren eine äquivalente, gleichfalls gekühlte Diazoniumchloridlösung. Es fällt ein feines, gelbes Pulver aus, das sich zwar anfangs wieder löst, nach kurzer Zeit sich aber in Flocken von orangegelber Farbe ausscheidet. Es wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 50 g statt 55. Das rohe Produkt wird aus heissem Alkohol umkristallisiert. Es bildet dann orangerote Nadeln mit blauem Reflex vom Schmelzpunkt 155°. Es ist löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig etc. In konzentrierter Salzsäure löst sich die Verbindung mit orangeroter Farbe und fällt auf Zusatz von Wasser aus. In Natronlauge ist sie mit gelber Farbe löslich (Bildung des oben erwähnten Salzes).

Für die Entscheidung der Frage, ob in obiger Verbindung ein Hydrazon- oder ein Azokörper vorliege, war zunächst folgende Betrachtung massgebend. Nach Arbeiten von Werigo[41]) gibt das Azobenzol, das wohl keine andere als Azostruktur

[40]) Ber. 16. 2597.

[41]) Ann. 135. 176; Ann. 165. 189.

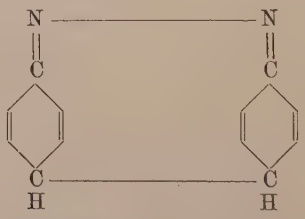
haben kann,[42]) bei Einwirkung von Brom charakteristische Verbindungen, sogenannte Per- oder Superbromide. Es sind dies jene Körper, die in ihrem Charakter und Verhalten durch die grundlegenden Untersuchungen von A. W. Hofmann, Jörgensen, Klaus[43]) und anderen bekannt geworden sind.

Ein Hauptmerkmal dieser Verbindungen ist, dass sie das aufgenommene Brom sehr leicht wieder abgeben. Bei vielen von ihnen geschieht dies schon beim Liegen an der Luft. Diese Perbromide sind daher meist nur in einer Atmosphäre von Brom haltbar. Schneller als an der Luft verlieren auch beständigere Verbindungen dieser Art das Brom beim Behandeln mit Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, die es gleichsam herauslösen. Ferner wird das Brom wieder abgespalten und zwar meist sofort durch Einwirkung von schwefliger Säure, die oxydiert wird, und von Ammoniak, wobei Stickstoff entwickelt wird.

Derartige Perhalogenide sind von vielen organischen und

---

[42]) Bekanntlich nimmt Nietzki an, dass die alte Formel für Azobenzol $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_5$ seine Farbigkeit nicht genügend erkläre. Er schlägt daher die Chinonimidformel



vor. Hiernach wäre die Farbigkeit des Azobenzols zunächst dadurch erklärt, dass es nicht als wahres Benzolderivat, sondern als Chinonderivat zu betrachten sei, und ausserdem wäre es dann noch als Azomethinverbindung aufzufassen. Diesen Erklärungen der Farbigkeit des Azobenzols steht aber die bekannte Labilität der Chinonderivate gegen Halogene gegenüber. Wenn das Azobenzol Chinonformel besässe, so müsste es wohl mit Brom nicht nur Perbromide, sondern auch Substitutionsprodukte liefern.

[43]) Ber. 12. 988; 15. 824; 19. 2502 und 2763; 20. 2878; 15, 2371 Journal f. prakt. Chemie. N. F. 2. 347 und 433, 1. 430. Ann. 78. 274; 91. 33; 99. 1.

auch unorganischen Verbindungen hergestellt worden.[44]) Zu letzteren gehören unter anderen das Kaliumtrijodid und die wässerige Jod-jodkaliumlösung.

Wie das Azobenzol, so gibt auch das p-Brombenzolazopropylen von Freer[45]) mit Brom ein Perbromid und schon Freer schliesst aus diesem Verhalten auf die Azostruktur der Verbindung. Ähnlich verhält sich nach Eibner[46]) auch das Pyrazolonazobenzol und auch er führt dies, wie schon erwähnt, zu Gunsten der Azostruktur an.

Dieses Perbromid des Pyrazolonazobenzols soll nun im folgenden näher untersucht werden. Das Verhalten dieser Verbindung war bestimmend für den weiteren Gang der Arbeit.

## A. Einwirkung von Brom auf das Phenylmethylpyrazolonazobenzol.

Das Pyrazolonazobenzol wird in der ca. 12fachen Menge Chloroform gelöst, langsam mit der halben Menge Brom, das gleichfalls in Chloroform gelöst wird, versetzt und häufig geschüttelt. Die Flüssigkeit nimmt sofort tiefdunkelrotbraune Farbe an und erwärmt sich, was durch Eintauchen in kaltes Wasser gemindert wird. Erst wenn der grössere Teil der Bromlösung zugesetzt ist, beginnt eine schwache Bromwasserstoffentwicklung. Lässt man nach Zugabe des Broms stehen, so kristallisiert das Bromprodukt in schönen dunkelrotbraunen Prismen aus. Setzt man aber unter Schütteln noch mehr Brom zu, so erstarrt plötzlich die Lösung zu einem dicken Kristallbrei. Das Produkt wird abgesaugt und auf einen Tonteller gebracht, wo es rasch trocknet. Es erwies sich als ein Perbromid. Beim Stehen an der Luft gibt die Verbindung Brom ab und wird dabei immer heller. Bei Gegenwart von freiem Brom ist sie dagegen haltbar. Sie zersetzt sich mit Wasser und den anderen oben angeführten Agentien, mit Ammoniak unter lebhafter Stickstoffentwicklung.

---

[44]) cf. Dissertation von H. Merkel, München 1902.

[45]) Ber. 30. 736. [46]) Ber. 36. 2691.

Die Brombestimmung nach Carius ergab, dass das Perbromid 6 Atome Brom enthält.

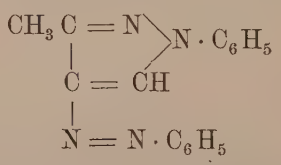
1. 0,1736 g Substanz gaben 0,2576 g AgBr.
2. 0,1954 g „ „ 0,2899 g „

Berechnet für $C_{16}H_{12}N_4OBr_6$: 63,48% Br.

Gefunden: 1. 63,24% Br, 2. 63,10% Br.

Es ist anzunehmen, dass in der vorliegenden Verbindung das leicht abspaltbare Brom an dem Azostickstoff sitzt und nicht an dem Stickstoff des Pyrazolonkernes. Denn an diesen ist, wie wiederholte Versuche bestätigten, kein Brom zu addieren; ein Perbromid des Pyrazolons liess sich nicht herstellen. Man erhält nur durch Substitution von ein oder zwei Wasserstoffatomen das Mono- oder Dibrompyrazolon, Verbindungen, in denen nach L. Knorr das Brom am Kohlenstoff sitzt.

A. Michaelis,[47]) welcher sich seit einiger Zeit auch mit der Frage der Konstitution des Pyrazolonazobenzols beschäftigt, ist ebenfalls der Ansicht, dass diese Verbindung Azostruktur besitzt. Er stellte daraus das Pyrazolazobenzol dar



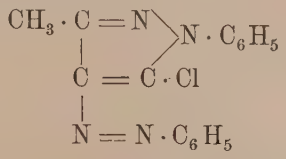
und zeigte, dass dieses eine Azoverbindung sein muss. Es war natürlich interessant, zu ermitteln, ob dieser Körper, wie zu erwarten, wirklich ein Perbromid liefert.

## Phenylmethylpyrazolazobenzol und sein Verhalten gegen Brom.

Die Herstellung dieser Verbindung geschieht nach Michaelis und Leonhardt über das 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol-4-azobenzol folgendermassen: 5 g des Knorr-

[47]) Ber. 36. 3597.

schen Pyrazolonazobenzols werden mit 40 g Phosphoroxychlorid im Einschlussrohr auf 120—125° erhitzt und die entstandene, durchsichtige, dunkelgelbe Flüssigkeit nach dem Erkalten in Eiswasser gegossen. Das Chlorpyrazol



scheidet sich als gelber, pulveriger Körper ab, der, aus heissem Alkohol umkristallisiert, feine, verfilzte, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 109° bildet.

Die Herstellung dieser Verbindung gelingt auch, wie ich fand, ohne Anwendung von Druck, durch mehrstündiges Kochen der Lösung in Phosphoroxychlorid am Rückflusskühler.

Michaelis und Leonhardt sehen in der Bildung des Phenylmethylchlorpyrazolazobenzols einen Beweis, dass auch in dem Ausgangsmaterial eine wahre Azoverbindung und nicht ein Hydrazon vorliegt, da im letzteren Falle die Wanderung eines Wasserstoffatoms von der Seitenkette in den Pyrazolring nötig wäre.

Durch gelinde Reduktion gelingt es, das Chloratom durch Wasserstoff zu ersetzen. Nach Vorschrift von Michaelis und Leonhardt werden 5 g des Chlorpyrazols in 50 g heissem Alkohol gelöst und 40 g Zinkstaub nebst 30 g 40prozentiger Natronlauge zugefügt. Hört die Wasserstoffentwicklung auf, so setzt man nochmal dieselbe Menge Zinkstaub und Natronlauge zu. Nach Beendigung der Reaktion giesst man die alkoholische Lösung von dem Brei des überschüssigen Zinkstaubs ab, verdunstet den Alkohol durch Erwärmen, wäscht mit essigsäurehaltigem Wasser den Rückstand und kristallisiert aus Alkohol um. Die genannten Autoren beschreiben den entstandenen Körper als rotgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 126°, unlöslich in Alkali. Ich erhielt nach Auswaschen mit verdünnter Essigsäure auch einen rotgelben Körper, der

aber aus Alkohol in tiefgoldgelben, rechteckigen Blättchen mit abgeschrägten Ecken auskristallisierte, während die Mutterlauge rot gefärbt war. Beim Verdunsten scheidet diese eine rote, zum Verharzen neigende Verbindung ab, die nicht weiter untersucht wurde. Die goldgelbe Substanz schmolz gleichfalls bei 126°.

Auf Zusatz von Brom zur Chloroformlösung des Pyrazolazobenzols tritt Wärmeentwicklung auf und nach einiger Zeit bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten. Die schwerere erstarrt erst nach tagelangem Stehen im Exsikkator in strahlig angeordneten Nadeln. Es gelang jedoch nicht, sie in reinem Zustand zu isolieren, wegen der geringen zur Verfügung stehenden Menge, weshalb von einer Analyse Abstand genommen wurde. Bei der Herstellung beginnt nach einiger Zeit geringe Bromwasserstoffentwicklung.

Die erhaltene Verbindung erwies sich in ihrem Verhalten als Perbromid. Nach dem Kochen mit Wasser oder Ammoniak bleibt ein gelbbraun gefärbter Körper zurück, der lange Zeit ölige Konsistenz behält. Er ist noch bromhaltig und zeigt ebenso wie die Bromwasserstoffentwicklung, dass nebenbei auch Substitution stattgefunden hat.

Es ist durch diesen Versuch also festgestellt, dass das Phenylmethylpyrazolazobenzol ein Perbromid liefert, demnach eine wahre Azoverbindung ist. Daher ist auch die Annahme, dass das Phenylmethylpyrazolonazobenzol eine wahre Azoverbindung sei, berechtigt.

### Elimination des Broms aus dem Phenylmethylpyrazolonazobenzolperbromid.

Beim Behandeln dieser Verbindung mit Ammoniak oder wässerigem Kali, auch in der Hitze, ist nicht alles Brom zu entfernen. Es hinterbleibt ein hellorangefarbenes, in den erwähnten Agentien unlösliches Pulver. Dieses wird ausgewaschen, bis im Filtrat kein Brom mehr nachweisbar ist, und getrocknet. Das so erhaltene beständige Bromprodukt ist lös-

lich in Alkohol, Äther und Chloroform, aus welch letzterem es am besten umkristallisiert wird. Man erhält aus diesem Lösungsmittel feine, verfilzte Nadeln von hellorangeroter Farbe, die bei 227° schmelzen.

Die Brombestimmung nach Carius ergab, dass dieses Produkt noch zwei Atome Brom enthält.

1. 0,1595 g Substanz gaben 0,1382 g AgBr.
2. 0,1425 g „ „ 0,1220 g „

Berechnet für $C_{16}H_{12}N_4OBr_2$: 36,69% Br.

Gefunden: 1. 36,87%, 2. 36,42% Br.

Nachdem auch durch vielstündiges Kochen mit konzentrierter Natronlauge das Brom nicht zu entfernen war, wurde Abspaltung desselben zu bewirken versucht durch Erhitzen des Dibromproduktes in alkoholischer Lösung mit Natriumalkoholat am Rückflusskühler. Nach kürzerem oder längerem Erhitzen schied sich aus der erkalteten Lösung ein gelber Körper in glänzenden prismatischen Kristallen aus, der aber noch bromhaltig war. In der Mutterlauge war dagegen kein Brom nachzuweisen. Das Brom war also auf diese Weise nicht zu entfernen.

Der gelbe Körper ist löslich in Alkohol und kristallisiert in feinen Nadeln aus. Bei 310° ist er noch nicht geschmolzen, beginnt aber sich zu zersetzen. In Wasser ist er unlöslich und färbt sich darin nach kurzem Stehen, sofort in der Hitze, orangerot. Es wurde abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Das Filtrat reagiert dann stark alkalisch; Brom ist darin nicht nachzuweisen. Der so entstehende Körper hat wieder den Schmelzpunkt 227°.

Aus diesem Verhalten ist zu schliessen, dass sich ein Natriumsalz gebildet hatte, das durch Wasser zersetzt wird; durch verdünnte Säuren geschieht dies natürlich gleichfalls. Beim Veraschen der Natriumverbindung blieben geringe Mengen kohlensauren Natrons zurück. Eine Natriumbestimmung ergab, dass die entstandene Verbindung ein Atom Natrium ent-

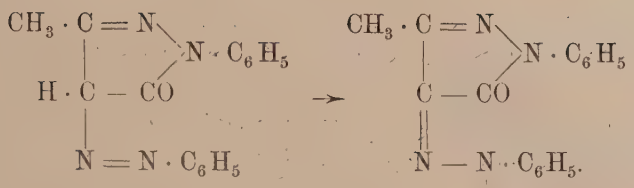
hält. Sie wurde zu dem Zwecke wiederholt aus Alkohol umkristallisiert und über Schwefelsäure getrocknet. Die Zersetzung des Salzes tritt auch schon beim Stehen an der Luft ein.

0,8624 g Substanz gaben 0,1339 g $Na_2SO_4$.
Berechnet für $C_{16}H_{11}N_4OBr_2Na$: 5,02% Na.
Gefunden: 5,09% Na.

Die entsprechende Kaliverbindung, auf analoge Weise erhalten, kristallisiert in seideglänzenden Nädelchen von gleicher Farbe wie das Natriumsalz und zeigt die gleichen Eigenschaften wie dieses.

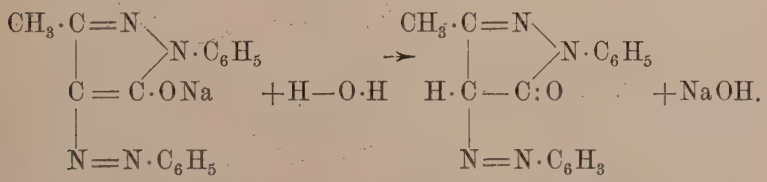
Auch beim Erhitzen des Bromproduktes mit Amylalkohol und Ätznatron, selbst mit Natriumalkoholat im Einschlussrohr tritt keine Abspaltung von Brom ein, sondern es entsteht das erwähnte Natriumsalz. Von den anderen üblichen Mitteln führte nur die Reduktion mit Zinn und Salzsäure oder mit Zinkstaub und Natronlauge zum Ziel. Nach längerem Schütteln damit resultierte eine farblose Lösung, deren weitere Untersuchung später beschrieben wird.

Schon die Beständigkeit des Dibromproduktes an sich lässt vermuten, dass die beiden Atome Brom in je einen oder beide in einen Benzolkern eingetreten sind. Dies wird besonders durch die Existenz des oben beschriebenen Natriumsalzes bestätigt, welches beweist, dass der Methinwasserstoff noch vorhanden und nicht durch Brom ersetzt worden ist. Denn er allein ist es, der der Verbindung den schwach sauren Charakter verleihen kann. Da dieses Wasserstoffatom selbst durch viel überschüssiges Brom nicht substituiert wird, ist es reaktionsunfähig, was ferner daraus hervorgeht, dass alle Versuche, das Pyrazolonazobenzol nochmals mit Diazoniumchlorid zu kuppeln, negativ ausfielen. Das Wasserstoffatom ist darum wohl auch wanderungsunfähig und daher ist die Ausbildung von Hydrazon nach primärer Bildung der Azoverbindung nicht anzunehmen. Ein Vorgang im Sinne folgender Gleichung ist also unwahrscheinlich:



H

Es muss aber das Pyrazolon-Diazobenzolkombinationsprodukt auch deswegen Azostruktur haben, weil zur Kupplung mit Diazobenzolchlorid das Natriumsalz des Pyrazolons angewandt wurde und bei dieser Anordnung des Versuches nur ein Wasserstoffatom zum Ersatz durch den Diazobenzolrest zur Verfügung steht. Der Übergang des Salzes in die freie Verbindung ist dann gemäss den Anschauungen Hantzschs (l. c.) über Pseudosäuren zu erklären:



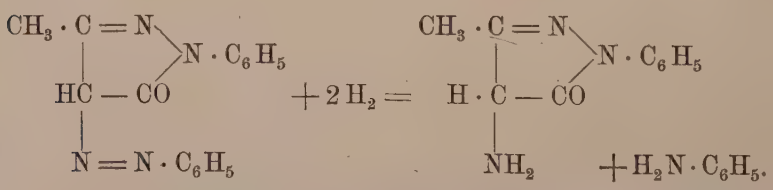
Dass das Dibrompyrazolonazobenzol in Alkalien unlöslich ist, wie es auch A. Eibner[48]) gefunden hat, obwohl es doch ein Alkalisalz bilden kann, ist aus dessen Verhalten zu Wasser zu erklären. Mit konzentrierter Natronlauge entsteht ein Salz, das aber seinerseits darin unlöslich ist; in verdünnter Natronlauge dagegen wirkt die im Verhältnis zum vorhandenen Ätznatron sehr grosse Menge Wasser der Salzbildung entgegen, so dass das Produkt ungelöst bleibt.

### Reduktion des Pyrazolonazobenzols.

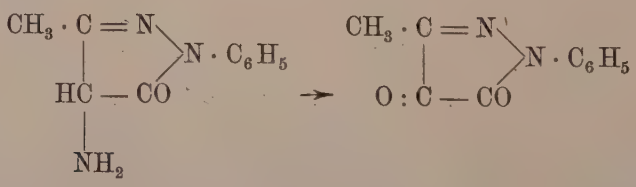
Zum Vergleich mit der Reduktion des beständigen Bromproduktes wurde die des Pyrazolonazobenzols selbst ausgeführt. Es erwiesen sich hierzu als geeignet Zinn, beziehungsweise

[48]) Ber. 36. 2681.

Zinnchlorür und Salzsäure. Langsam in der Kälte, schnell, wenn etwas erwärmt wird, bekommt man eine farblose Lösung. Sie wird etwas verdünnt, von den Zinnrückständen abfiltriert und darauf nach starkem Verdünnen das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt. Nach dem Filtrieren von Schwefelzinn wird die Lösung eingeengt, wobei sie sich gelb färbt. Nach einiger Zeit scheiden sich leuchtend rote Flocken ab. Das Filtrat davon wird durch Zusatz von Natronlauge oder essigsaurem Natron abgestumpft, worauf weitere Abscheidung des roten Körpers stattfindet. Er ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in konzentrierten Säuren mit gelber Farbe, in Natronlauge und Ammoniak löst er sich mit der Farbe des Permanganats, die aber nach kurzem Stehen verschwindet. Er ist schwer löslich in Eisessig und Alkohol, leichter in Benzol, Chloroform und Äther. Die Verbindung kristallisiert in glänzenden roten Nadeln vom Schmelzpunkt 182°. Es ist die schon von L. Knorr[49]) hergestellte und beschriebene Rubazonsäure, die ihre Entstehung der leichten Oxydation des durch die Reduktion intermediär gebildeten Aminopyrazolons verdankt, Prozesse, die im Sinne folgender Gleichungen verlaufen:

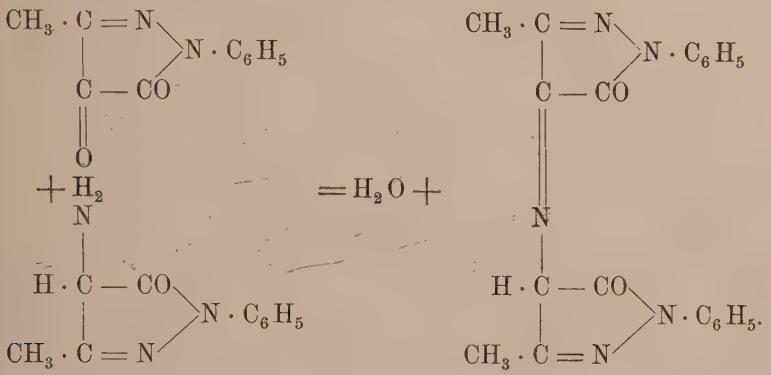


Das Aminopyrazolon oxydiert sich teilweise zu Ketopyrazolon:



[49]) Ann. 238. 192.

und dieses verbindet sich mit noch vorhandenen Aminopyrazolon zu Rubazonsäure:



Die Analyse der Verbindung ergab mit der Formel übereinstimmende Zahlen:

1. 0,1304 g Substanz gaben 0,0594 g $H_2O$ und 0,3197 g $CO_2$.
2. 0,1352 g „ „ 0,0632 g „ „ 0,3302 g „
3. 0,3104 g „ „ 58,2 cm N bei 27° und 725,5 mm Druck.
4. 0,2189 g „ „ 40,6 cm N bei 25° und 722 mm Druck.

Berechnet für $C_{20}H_{17}N_5O_2$: 66,9% C; 4,7% H und 19,5% N.

Gefunden: 1. 66,87% C; 5,14% H —
2. 66,64% C; 5,17% H —
3. — — 19,70% N.
4. — — 19,63% N.

Bei geeigneter Konzentration der Lösung, die man bei der Reduktion erhält, scheiden sich nach dem Abfiltrieren von den Zinnrückständen beim Erkalten grosse, schön ausgebildete, farblose Kristalle ab, die auch L. Knorr[50]) beobachtet hat und als Zinnchloriddoppelsalz des salzsauren Aminopyrazolons anspricht. Derartige Doppelsalze sind mehrfach bei Reduktion von Azofarbstoffen mit Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure

[50]) Ann. 238. 190.

erhalten worden, doch ist in der Literatur keine nähere Untersuchung derselben veröffentlicht. Knorr gibt nur an, dass der Zinngehalt stets zu niedrig gefunden wurde, da das Salz beim Waschen mit Salzsäure dissociiere. Die Verbindung ist löslich in Wasser, Säuren und Alkohol. Aus verdünnter Salzsäure kann man sie umkristallisieren; sie hat den Schmelzpunkt 224°. Beim Liegen an der Luft wird sie grüngelb und ist dann nicht mehr vollständig in Wasser löslich, sondern gibt erst nach Zusatz von Salzsäure eine klare Lösung; wahrscheinlich tritt ein Basischwerden des Zinnsalzes ein.

Die Zinnbestimmung in der Verbindung — das Zinn wurde aus schwach salzsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt — ergab einen Zinngehalt von 38,8%. Das stimmt mit einer Zusammensetzung des Zinndoppelsalzes überein, wonach es aus einem Mol. salzsaurem Aminopyrazolon und zwei Molen Zinnchlorür besteht.

1. 0,4963 g Substanz enthielten 0,2452 g $SnO_2$.
2. 0,3950 g „ „ 0,1947 g „

Berechnet für $C_{10}H_{11}N_3O \cdot HCl \cdot 2SnCl_2$: 39,1% Sn.

Gefunden: 1. 38,86%, 2. 38,77% Sn.

Es liegt demnach ein Doppelsalz des Aminopyrazolons mit Zinnchlorür und nicht mit Zinnchlorid vor, was auch leicht erklärlich ist, da ein Überschuss an solchem vorhanden und etwa sich bildendes Zinnchlorid bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure durch überschüssiges Zinn in Zinnchlorür verwandelt werden würde. Ausserdem wird diese Annahme dadurch bestätigt, dass beim Fällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff ein brauner Niederschlag von Zinnsulfür entsteht und nicht gelbes Zinnsulfid ausfällt.

Die Bildung von Zinndoppelsalzen bei Reduktion von Azofarbstoffen wird nach Witt[51]) verhindert durch Vermeidung eines Überschusses an Zinnsalz, was auch dafür spricht, dass Zinnchlorürdoppelsalze entstehen.

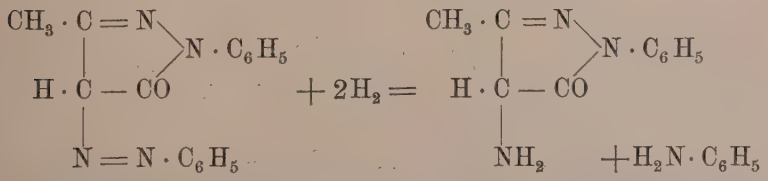
[51]) Ber. 21. 3471.

Aus der Lösung des Doppelsalzes fällt auch ohne vorherige Abscheidung des Zinns die Rubazonsäure aus, allerdings erst nach längerem Stehen oder schneller beim Durchleiten eines Luftstromes oder beim Erwärmen mit einigen Tropfen Salpetersäure.

Die Reduktion des Pyrazolonazobenzols gelingt auch mit Zinkstaub und Eisessig. Da sich hierbei kein Doppelsalz bildet — wenn aus der konzentrierten, farblosen Lösung sich Kristalle abscheiden, so bestehen sie lediglich aus essigsaurem Zink —, so findet die Oxydation des Aminopyrazolons zu Rubazonsäure und ihre Abscheidung viel schneller statt als bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure.

Dass die Reduktion wirklich streng nach der oben aufgestellten Gleichung verläuft, wonach nebenbei auch Anilin entstehen muss, lässt sich durch den Nachweis desselben feststellen. Versetzt man die bei der Reduktion erhaltene Lösung mit überschüssiger Natronlauge und destilliert mit Wasserdampf, so ist im Destillat Anilin nachweisbar.

Man sollte glauben, aus dem Verlauf der Reduktion von Azo- und Hydrazonverbindungen darauf schliessen zu können, mit welcher von beiden man zu tun hat, da doch anzunehmen ist, dass die Wasserstoffaufnahme an der Stelle der doppelten Bindung beginnt, dass also die Verbindung an der Azo- beziehungsweise Azomethinbindung gesprengt wird. Es müssten dann die Reduktionen im Sinne folgender Gleichungen verlaufen, wenn man im Gegensatz zu der fraglichen Azoverbindung des Pyrazolonazobenzols das Benzalphenylhydrazon $C_6H_5CH = N \cdot NH \cdot C_6H_5$ als Beispiel annimmt.



und $C_6H_5\underset{\dot{H}}{C} = N \cdot \underset{H}{N} \cdot C_6H_5 + 2H_2 = C_6H_5CH_3 + H_2N \cdot NH \cdot C_6H_5.$

Man hätte dann nur auf Anilin oder Phenylhydrazin zu prüfen, die in dem einen oder anderen Fall entstehen müssten und leicht nachzuweisen sind.

Dieses verhältnismässig einfache Mittel der Unterscheidung ist aber nicht anwendbar, da nach Arbeiten von E. Fischer und Jourdan,[52]) Elbers[53]) und J. Tafel[54]) bei der Reduktion von Hydrazonen gleichfalls primäre Amine entstehen, ihre Bildung also nicht das Vorhandensein einer Azoverbindung bedingt. Von Tafel wurde diese Reaktion sogar als Herstellungsmethode für verschiedene sonst schwer zugängliche primäre Amine angegeben.

### Reduktion des Dibromphenylmethylpyrazolonazobenzols.

Die Reduktion dieser Verbindung gelingt mit Zinkstaub und Eisessig oder mit Zink und Salzsäure in der Hitze. Sie geht langsamer von statten als bei der bromfreien Verbindung. Ausgeführt wurde die Reduktion mit Zinn und Salzsäure und die entstandene farblose Lösung analog wie oben von Zinn befreit und eingedampft. Nach einiger Zeit färbt sich die Flüssigkeit gelb und bei weiterer Konzentration findet Ausscheidung roter Flocken statt, ähnlich wie bei Bildung der Rubazonsäure. Es wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen, bis das ablaufende Wasser halogenfrei ist. Das Filtrat wird zur Vertreibung der Salzsäure, die mit zunehmender Konzentration die Bildung des roten Körpers zu erschweren scheint, auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit ganz verdünnter Salzsäure aufgenommen, filtriert und das Filtrat erwärmt, worauf weitere Abscheidung des roten Produktes stattfindet.

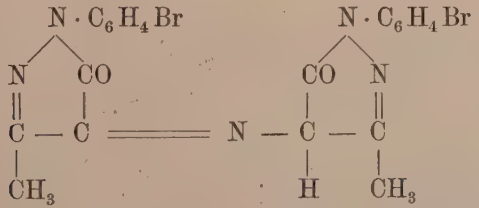
Die erhaltene rote Verbindung, die ausser ihrer Bildungsweise auch äusserlich viel Ähnlichkeit mit der Rubazonsäure

---

[52]) Ber. 16. 2241.
[53]) Ann. 227. 343.
[54]) Ber. 19. 1924 und 2415.

hat, nur etwas heller rot gefärbt ist, unterscheidet sich von dieser aber in verschiedener Weise. In Natronlauge zum Beispiel ist sie sehr schwer löslich und nicht mit der charakteristischen Farbe der Permanganatlösung, sondern mit gelbroter Farbe, die nach kurzem Stehen in reines Gelb übergeht. Letzteres entspricht wieder dem Verhalten der Lösung von Rubazonsäure in Natronlauge, wobei nach Knorr[55]) eine Spaltung der Rubazonsäure erfolgt. Ob dies auch bei der bromhaltigen Verbindung der Fall ist, wurde nicht weiter untersucht.

Die Substanz ist schwer löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, leichter löslich in Chloroform. Zum Umkristallisieren eignet sich am besten Eisessig. Sie kristallisiert daraus in seideglänzenden Nadeln, die sich so stark verfilzen, dass man sie nach dem Trocknen wie Papier vom Filter abnehmen kann; bei 300° schmilzt sie noch nicht. Die Verbindung ist bromhaltig. Die Brombestimmung der aus Eisessig umkristallisierten Substanz nach Carius ergab, dass eine der Rubazonsäure analoge Verbindung mit je einem Atom Brom in jedem Phenylrest vorlag, der also folgende Formel zuzuschreiben ist:



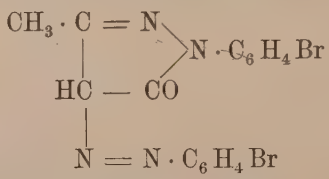
1. 0,1383 g Substanz gaben 0,1003 g Ag Br.
2. 0,1725 g „ „ 0,1245 g Ag Br.

Berechnet für $C_{20}H_{15}N_5O_2Br_2$: 30,95% Br.
Gefunden: 1. 30,86%, 2. 30,71% Br.

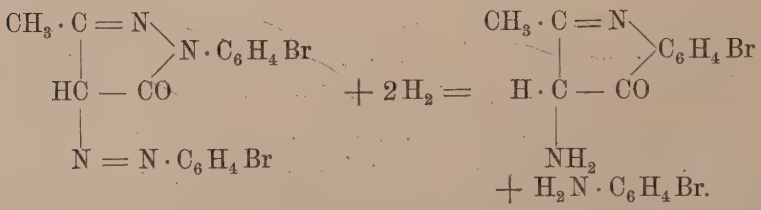
Da eine der Rubazonsäure entsprechende Verbindung mit nur je einem Atom Brom in jedem Benzolkern entstanden ist, so muss sich primär bei der Reduktion des Dibrompyrazolon-

[55]) Ann. 238. 193.

azobenzols ein Monobromphenylmethylaminopyrazolon gebildet haben. Dies zwingt aber zu dem weiteren Schluss, dass in dem Dibromprodukt das zweite Atom Brom in dem andern Benzolkern sitzt, das heisst in dem, der nicht an den Pyrazolonring direkt gebunden ist. Es muss demnach das Dibromphenylmethylpyrazolonazobenzol folgende Konstitution haben:



und seine Reduktion verläuft im Sinne folgender Gleichung:



Es musste also ausser dem Aminobrompyrazolon ein Bromanilin entstehen. Die Richtigkeit dieser Folgerungen wäre unzweifelhaft dargetan, wenn es gelänge, ein Bromanilin nachzuweisen.

Das Ortho-,[56]) Meta-[57]) und Parabromanilin[58]) sind verhältnismässig noch wenig bearbeitete Verbindungen und es wurden darum einige Reaktionen zunächst mit auf andere Weise erhaltenem p-Bromanilin ausgeführt, da die Vermutung nahe lag, dass in dem Dibrompyrazolonazobenzol die Bromatome in Parastellung eingetreten sind.

Das Parabromanilin ist eine farblose Verbindung vom Schmelzpunkt 63°. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. Die wässerige Lösung bläut im Gegensatz zu der des Anilins rotes Lackmuspapier nicht. Mit Chlorkalk

[56]) Ber. 7. 1179.
[57]) Ber. 8. 364.
[58]) Ann. 53. 42; 188. 28; Ber. 7. 1176.

entsteht eine charakteristische braunrötliche Färbung, die noch bei starker Verdünnung eintritt. Auf Zusatz von Natronlauge oder Ammoniak zur salzsauren Lösung fällt Bromanilin aus, geht aber beim Verdünnen oder Erwärmen wieder in Lösung. Mit Wasserdampf ist p-Bromanilin flüchtig, in Äther und Alkohol sehr leicht löslich. Mit Kaliumbichromat gibt es einen schwarzen Niederschlag. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz eines Körnchens Kaliumbichromats kirschrot, eine Färbung, die nach längerer Zeit noch bestehen bleibt. Mit Salzsäure und Schwefelsäure gibt es Salze, die in farblosen Nadeln kristallisieren und in Wasser und den Säuren ziemlich schwer löslich sind.

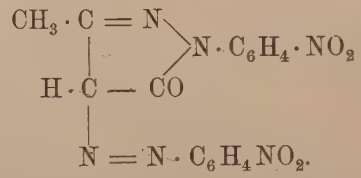
Um das bei der Reduktion des Dibromproduktes erhaltene Produkt auf Bromanilin zu prüfen, wurde die filtrierte Lösung mit überschüssiger Natronlauge versetzt und Wasserdampf eingeleitet. Das Destillat ist milchig getrübt und enthält Öltropfen, die bald kristallinisch erstarren. Nach kurzem Stehen klärt sich die Flüssigkeit und es setzt sich ein weisser Körper ab, der abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen wird. Er wird im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Die erhaltene farblose Verbindung ist bromhaltig, kristallisiert in kurzen Prismen und hat den Schmelzpunkt 63°. Sie zeigt alle oben für das p-Bromanilin angeführten Eigenschaften.

Es ist somit bewiesen, dass das zweite Atom Brom der beständigen Dibromverbindung des Pyrazolonazobenzols in dem zweiten Benzolkern sitzt und zwar in Parastellung, was man von dem Bromatom am andern Benzolkern wohl gleichfalls annehmen kann. Der Verbindung kommt also tatsächlich die oben angegebene Formel zu und sie ist demnach zu bezeichnen als 1-p-Bromphenyl-3-methyl-pyrazolon-4-azo-p-brombenzol.

Anhangsweise sei noch erwähnt, dass auch das Bromphenylmethylaminopyrazolon mit Zinnchlorür ein Doppelsalz bildet, das sich aus der Reduktionsflüssigkeit beim Verdünnen mit Wasser in öliger Konsistenz abscheidet. Beim Befeuchten mit Äther wird es kristallinisch. Die einmal getrockneten

farblosen Kristalle lösten sich nicht wieder vollständig in Wasser oder verdünnter Salzsäure.

Ein Analogon zu dem beschriebenen Dibrompyrazolonazobenzol bildet die von Knorr[59]) hergestellte, aber erst von Bülow[60]) richtig erkannte Dinitroverbindung des Pyrazolonazobenzols, das 1-p-Nitrobenzol-3-methyl-4-p-nitranilinazo-5-pyrazolon:



Auch hier sind die Nitrogruppen in Parastellung eingetreten und zwar je eine in jeden Benzolkern. Nach beiden Forschern entsteht die Verbindung durch Einwirkung von Salpetersäure auf das Pyrazolonazobenzol. Sie bildet einen hellgelb gefärbten Körper vom Schmelzpunkt 275°.

### Einwirkung von Brom auf Benzalphenylhydrazon.

Im Pyrazolonazobenzol wird, wie wir gesehen haben, der Methinwasserstoff ebensowenig durch die Nitrogruppe wie durch Brom ersetzt. Seine Unfähigkeit, zu reagieren, gestattet es nicht, ihn durch eine andere Gruppe zu ersetzen. Man könnte daher vielleicht geltend machen, dass er infolgedessen gar nicht am Kohlenstoff, sondern am Stickstoff sitze, also eine Hydrazonverbindung vorliege. Dagegen spricht jedoch neben den schon erwähnten Gründen die Existenz des Perbromids, da sich ein wirkliches Hydrazon gegen Brom ganz anders verhält als das Pyrazolonderivat. Es wurde dies an dem Benzalphenylhydrazon untersucht. Diese Verbindung erhält man nach E. Fischer[61]) in fast quantitativer Ausbeute

---

[59]) Ann. 238. 184.
[60]) Ber. 32. 204.
[61]) Ann. 190. 134.

durch Zusammenbringen von Benzaldehyd mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung. Der entstehende Kristallbrei wird abgesaugt und ist nach dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol vollständig farblos, färbt sich aber am Licht rosa. Schmelzpunkt 152,5°.

Auf langsamen Zusatz von in Chloroform gelöstem Brom zu der Chloroformlösung des Benzalphenylhydrazons findet sogleich eine lebhafte Reaktion unter Wärmebildung und Aufschäumen statt. Es entwickelt sich sogleich massenhaft Bromwasserstoff. Diese Entwicklung lässt erst am Ende der Reaktion etwas nach, worauf ein metallisch glänzender, fast weisser Niederschlag ausfällt, bis schliesslich das Ganze zu einem dicken Kristallbrei gesteht. Man muss dann mit der Bromzugabe aufhören, weil sich sonst ein dunkles Öl nebenbei bildet, das den Niederschlag verschmiert und sich nicht herauswaschen lässt. Beim Absaugen färbt sich der Niederschlag erst grün, schliesslich aber dunkelblaugrün bis schwarz und ballt sich zu einer festen Masse zusammen. Diese besteht neben wahrscheinlich durch Oxydation entstandenen Verunreinigungen aus einem bromwasserstoffsauren Salz, das bei 210° unter Zersetzung schmilzt. An Wasser gibt es Bromwasserstoff ab und schmilzt darin beim Erhitzen zu einer schwarzen, zähen Masse, die beim Erkalten wieder fest wird.

Die erhaltene Substanz riecht absolut nicht nach Brom und entwickelt mit Ammoniak keine Spur Stickstoff. Es ist also hier kein Perbromid entstanden, was auch schon die Farbe der Verbindung verrät.

Der erhaltene Körper löst sich in Alkohol mit saftgrüner Farbe vollständig auf, desgleichen in den anderen organischen Lösungsmitteln. Aus der alkoholischen Lösung scheiden sich weisse Nadeln aus, die sich beim Trocknen gelb bis braun färben. Nach mehrmaligem Umkristallisieren erhält man seideglänzende weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 114° unter Zersetzung. Sie haben Neigung, sich schon bei gewöhnlicher Temperatur gelblich bis braun zu färben.

Anscheinend die gleiche Verbindung erhält man, wenn

man das bei der Brombehandlung erhaltene Produkt mit Sodalösung oder auch nur mit Wasser erhitzt und mit Wasserdampf destilliert. Es geht dabei ein Öl über, das bald zu einer weissen, sich aber später schwach färbenden kristallinischen Masse erstarrt. Diese schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol gleichfalls bei 114°. Bei der Destillation wie beim Erhitzen des rohen Produktes mit Alkohol ist ein schwacher, an den des Bittermandelöls erinnernder Geruch bemerkbar.

Im Destillationskolben bleibt eine schwarze, harzige Masse zurück, die beim Frkalten fest wird und in Alkohol unlöslich ist. Sie ist noch brom- und stickstoffhaltig.

Unter Umständen verlief auch der Prozess der Einwirkung des Broms auf das Benzalphenylhydrazon etwas anders und resultierte nach dem Waschen mit Alkohol sofort ein weisser, in seideglänzenden Nadeln kristallisierender Körper vom Schmelzpunkt 176°. Er zeigte jedoch auch absolut nicht die Eigenschaften eines Perbromids.

Einige Male entstand auch ein Körper, der in feinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 98° kristallisierte.

Diese verschiedenen, isolierten, farblosen Verbindungen enthielten alle drei Brom und Stickstoff. Eine weitere Charakterisierung derselben wurde als zu weitführend unterlassen. Durch die Einwirkung des Broms scheint eine tiefgreifende Umwandlung und teilweise weitgehende Zersetzung hervorgerufen zu werden. Für den vorliegenden Fall genügt es, gezeigt zu haben, dass eine typische Hydrazoverbindung sich gegen Brom ganz anders verhält als eine Azoverbindung, besonders, dass keine Spur von Perbromid gebildet wird.

Im Gegensatz zum Benzalphenylhydrazon ist das Phenylhydrazin fähig, ein Perbromid zu bilden. Die weitere hierbei stattfindende Reaktion konnte nicht mehr eingehend studiert werden; es wurde jedoch gefunden, dass ein mit Wasserdampf flüchtiger neutraler oder basischer und ein saurer (phenolartiger) Körper gebildet werden.

Pyrazolon und Monobrompyrazolon bilden keine Perbromide. Nachdem es also unwahrscheinlich ist, dass in der Knorr'schen Verbindung die Pyrazolonstickstoffatome an der Perbromidbildung beteiligt sind, lässt sich aus der Tatsache, dass die Verbindung ein Perbromid bildet, nur der Schluss ziehen, dass sie eine Azogruppe enthält.

## B. Einwirkung von Diazoniumchlorid auf monosubstituierte Phenylmethylpyrazolone.

Wenn schon im Pyrazolonazobenzol durch direkte Einwirkung der Agentien der Methinwasserstoff nicht zu substituieren ist, so wäre doch noch ein anderer Weg denkbar, um zu substituierten, wahren Pyrazolonazoverbindungen zu gelangen, nämlich durch Zusammenlegen eines monosubstituierten Pyrazolons, zum Beispiel des Brom- oder Nitropyrazolons oder des Aminopyrazolons mit Diazoniumchlorid. Da in diesem Falle nur ein Wasserstoffatom zur Verfügung steht, um mit dem Diazobenzol zu reagieren, so könnte natürlich nur eine wahre Azoverbindung entstehen. Ist dieselbe Verbindung auch noch auf anderem Wege zu erhalten, so wären dann durch Vergleich beider Substanzen Schlussfolgerungen bezüglich der Konstitution möglich. So könnte man zum Beispiel die Produkte vergleichen, die man erhielte durch Kuppeln von Monobrompyrazolon mit Diazoniumchlorid und durch Einwirkung von Brom auf das Natriumsalz des Pyrazolonazobenzols.

### 1. Mononitropyrazolon und Diazoniumchlorid.

Zur Herstellung des Nitropyrazolons wurde nach den Angaben Knorrs[62]) gearbeitet. Diese sind für die Gewinnung aus Phenylmethylpyrazolon folgende: Das Gemisch der alkalischen Pyrazolonlösung mit überschüssiger Natriumnitritlösung lässt man in heisse, verdünnte Schwefelsäure einfliessen.

[62]) Ann. 238. 188.

Es scheidet sich ein dunkles, öliges Produkt ab, das zum grössten Teil aus dem Nitrokörper besteht, der am besten durch Waschen mit Äther und Kristallisation aus Alkohol gereinigt wird. Knorr beschreibt die entstandene Verbindung als einen Körper von stark saurem Charakter, der in Alkalien mit gelber Farbe löslich ist, in Wasser und Säuren sich aber nicht löst.

Trotz mehrfacher Versuche erhielt ich beim Arbeiten nach den Vorschriften von Knorr mit folgenden Mengen: 8 g Pyrazolon und 3 g Ätznatron, gelöst in 250 ccm Wasser, 15 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser und 15 g konzentrierte Schwefelsäure in 300 ccm Wasser — stets einen orangegelben Körper und nur Spuren eines dunklen Öles. Die Reaktion verlief auch so bei Anwendung anderer Mengenverhältnisse. Es wurde abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewassen und getrocknet. Die Verbindung ist löslich in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser, in verdünnten Säuren, in Alkohol, Äther und Chloroform. In Natronlauge löst sie sich mit roter Farbe. Nach mehrmaligem Umkristallisieren hatte sie den Schmelzpunkt 153—154°, unscharf und unter beginnender Zersetzung.

Die Eigenschaften der Substanz sowie die Analyse ergaben, dass das von Knorr auf anderem Wege erhaltene Isonitrosopyrazolon[63]) vorlag.

1. 0,1032 g Substanz gaben 20,0 ccm N bei 21° und 721 mm Druck.
2. 0,1644 g Substanz gaben 32,4 ccm N bei 24° und 721 mm Druck.
3. 0,1403 g Substanz gaben 0,0600 g $H_2O$ und 0,3028 g $CO_2$.

Berechnet für $C_{10}H_9N_3O_2$: 20,69% N, 4,43% H u. 59,11% C.

Gefunden: 1. 20,90% N — —
2. 20,90% N — —
3. — 4,70% H u. 58,87% C.

Zur weiteren Identifizierung mit der Knorr'schen Verbindung wurde die Reduktion der Substanz vorgenommen,

[63]) Ann. 238. 185.

wobei gleichfalls Rubazonsäure entsteht, wie sie auch Knorr bei Reduktion seines Isonitrosopyrazolons erhielt.

Auch die andere Methode Knorrs,[64]) die Nitroverbindung aus Isonitrosopyrazolon durch Einwirkung konzentrierter Salpetersäure herzustellen, führte nicht zum Ziele. Die Reaktionsflüssigkeit wird nicht, wie angegeben, farblos und beim Eingiessen in Wasser tritt Ausscheidung eines öligen Produktes ein, das nach einiger Zeit kristallinisch erstarrt, sich grün und schliesslich dunkelblau färbt.

Nach einer Privatmitteilung des Herrn Geheimrat Prof. Dr. Knorr an Herrn Dr. Eibner ist eine neue Methode[65]) zur Herstellung des Mononitropyrazolons ausgearbeitet worden, die, später noch etwas abgeändert, sich nun folgendermassen gestaltet: 10 g Isonitrosopyrazolon werden in 50 ccm Eisessig gelöst und zur 60—70° warmen Lösung 10 ccm 70prozentiger Salpetersäure auf einmal zugegeben. Es entwickeln sich lebhaft rote Dämpfe und die Reaktion ist bald beendigt. Nach 1—2 Minuten langem kräftigen Durchschütteln wird durch Zusatz von 100 ccm Wasser der Nitrokörper ausgefällt. Die Flüssigkeit erstarrt zu einem Kristallbrei, der mit Wasser, wenig Alkohol und Äther gewaschen wird. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man weisse, glänzende Blättchen, die bei 127° unter Zersetzung schmelzen.

Das Mononitropyrazolon gibt bei Einwirkung von stärkerer Salpetersäure nach Knorr Dinitropyrazolblau, das auch bei obiger Darstellung in geringer Menge entsteht, kenntlich an der Färbung des Waschäthers und es dürfte wohl so auch die Entsehung des von mir nach der oben erwähnten Methode erhaltenen blauen Körpers zu erklären sein.

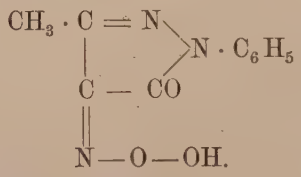
Wie nun Versuche mit dem so gewonnenen Mononitropyrarazolon zeigten, kuppelt es nicht. Beim Zufügen der Diazobenzolchloridlösung zur alkalischen Lösung des Nitrokörpers fällt dieser unverändert wieder aus. Es bestätigt dies

---

[64]) Ann. 238. 187.

[65]) Inaugural-Dissertation von J. Schläpfer, Jena 1893.

die auch von Knorr gemachten,[66]) aber noch nicht veröffentlichten Erfahrungen und wäre zu Gunsten der Azostruktur des Pyrazolonazobenzols anzuführen, da von einem Wasserstoffatom, das so wenig reaktionsfähig ist, auch nicht angenommen werden kann, dass es wandert. Nun sieht aber neuerdings Knorr das Nitropyrazolon für eine Isonitroverbindung an und gibt ihm folgende Strukturformel:



Dann kann die Verbindung natürlich nicht kuppeln und somit wäre dieser Beweis hinfällig. Doch ist diese Ansicht Knorrs, die seiner früheren Auffassung der Verbindung entgegenläuft, noch nicht veröffentlicht und mir erst im Laufe der Untersuchung bekannt geworden, sonst wäre diese Verbindung nicht in Betracht gezogen worden.

### 2. Versuch, das Aminopyrazolon mit Diazoniumchlorid zu kuppeln.

Da das Aminopyrazolon sich unter Bildung von Rubazonsäure sehr leicht oxydiert, wurde es zur Reaktion mit Diazobenzolchlorid in Form seines beständigeren Zinndoppelsalzes angewandt. Zu dessen schwach salzsaurer, mit Eis gekühlter, stark verdünnter Lösung wurde die äquivalente Menge Diazoniumchlorid langsam zugesetzt. Daraufhin scheiden sich einzelne Flocken einer gelbbraunen Verbindung ab, die sich bald zusammenballen, weich werden und unter Schwarzfärben verharzen.

Nach kurzer Zeit beginnt die Flüssigkeit rote Flocken abzuscheiden, deren Menge sich bei längerem Stehen noch vermehrt. Der Niederschlag erweist sich als Rubazonsäure vom

---

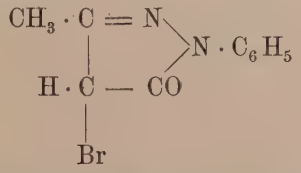
[66]) Privatmitteilung des Herrn Geheimrat Prof. Dr. Knorr.

Schmelzpunkt 182° nach dem Umkristallisieren aus Eisessig oder Alkohol.

Die Bildung der Rubazonsäure scheint zu beweisen, dass auch das Aminopyrazolon nicht kuppelt, sondern beim Zusammenbringen mit Diazoniumchlorid lediglich partielle Oxydation erfährt. Es wäre möglich, dass man unter besonders gewählten Versuchsbedingungen eine Azoverbindung erhielte, doch lieferten alle diesbezüglichen Versuche ein negatives Resultat.

### 3. Kombination von Phenylmethylmonobrompyrazolon mit Diazoniumchlorid.

Die Herstellung des Monobrompyrazolons



gestaltet sich nach Angaben Knorrs[67]) folgendermassen: 9 g Phenylmethylpyrazolon werden in Eisessig gelöst und mit 8 g Brom, dieses gleichfalls in Eisessiglösung, vermischt. Die Farbe des Broms verschwindet und auf Zusatz von Wasser fällt das Bromprodukt als weisses Harz aus, das beim kräftigen Schütteln und Reiben bald kristallinisch erstarrt.

Das so erhaltene Brompyrazolon gibt beim Erwärmen mit Alkohol unter Bildung von Pyrazolblau Bromwasserstoff ab, weshalb man beim Umkristallisieren nicht bis zum Sieden erhitzen darf. In alkalischer Lösung ist es beständig. Es bildet derbe Kriställchen vom Schmelzpunkt 128—129°.

Brombestimmung nach Carius:

0,1635 g Substanz gaben 0,1201 g AgBr., entspr. 31,26% Br.

Berechnet für $C_{10}H_9N_2OBr$: 31,6% Br.

---

[67]) Ann. 238. 175.

1 Mol. Brompyrazolon und 1 Mol. Ätznatron werden in Wasser gelöst, sehr stark verdünnt und langsam unter Eiskühlung die äquivalente Menge frisch bereiteter Diazoniumlösung zugegeben, bis der anfangs entstehende gelbe Niederschlag sich beim kräftigen Rühren vollständig zu einer siegellackroten, weichen Masse zusammenballt. Die Flüssigkeit wurde von dieser abgegossen und das entstandene harzige Produkt mit Wasser und dann mit etwas Natronlauge gewaschen, zuletzt wieder mit Wasser durchgeknetet. Nach Abgiessen des Wassers wird mit Alkohol befeuchtet und stark gerieben. Die Masse wird dann nach einiger Zeit fest und kristallinisch.

Das entstandene rote Produkt ist lölich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und kristallisiert aus Alkohol in dunkelorangeroten Nadeln mit blauem Reflex. Sie schmelzen nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 150°.

Die Substanz gibt zwar die Beilstein'sche Halogenprobe, enthält aber, wie die quantitative Analyse zeigte, nur Spuren von Brom.

1. 0,1729 g Substanz gaben 0,0078 g Ag Br.
2. 0,2116 g „ „ 0,0096 g „

Berechnet für $C_{16}H_{13}N_4OBr$: 22,4% Br.

Gefunden: 1. 1,90%, 2. 1,93% Br.

Da sich jedoch die Verbindung analog dem Pyrazolonazobenzol verhält, war anzunehmen, dass bei der Reaktion des Brompyrazolons mit dem Diazoniumchlorid Brom abgespalten wurde und Pyrazolonazobenzol entstand. Das ist in der Tat der Fall, denn es gelingt durch zweimaliges Reinigen über das Natriumsalz der Verbindung, das Brom vollständig zu eliminieren. Zu diesem Zweck wurde die Substanz mit Alkohol befeuchtet und mit Natronlauge erhitzt, bis die rote Farbe vollständig in Gelb übergegangen war. Dann wurde mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Säure das Natronsalz vollständig zerlegt. Es wurde abfiltriert, ausgewaschen und das Ganze wiederholt. Nach dem Umkristallisieren aus

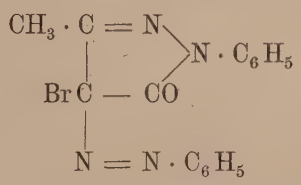
Alkohol schmilzt dann die Substanz bei 155°. Sie gibt die Beilstein'sche Halogenprobe nicht mehr. Die Stickstoffbestimmung gab hinlänglich stimmende Resultate.

1. 0,1767 g Substanz gaben 31,2 ccm N bei 19,3° und 725 mm.
2. 0,1516 g Substanz gaben 27,2 ccm N bei 19° und 724 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{14}N_4O$: 20,1% N.

Gefunden: 1. 19,4%, 2. 19,6% N.

Da bei der Kombinierung von Brompyrazolon in alkalischer Lösung nicht ein Brompyrazolonazobenzol



sondern das bromfreie Kondensationsprodukt entsteht, so ist im Zusammenhang mit der aus dem Vorigen abgeleiteten Unbeweglichkeit des Methinwasserstoffes im Pyrazolonkern tatsächlich zu schliessen, dass das Pyrazolonazobenzol seinen Namen zu Recht trägt.

Es wurde nun noch untersucht das

### 4. Verhalten des Natriumsalzes des Pyrazolonazobenzols gegen Brom.

Die Herstellung der Natriumverbindung geschieht am besten so, dass das Pyrazolonazobenzol, das nur schwer in wenig Alkali löslich ist, unter Zusatz von wenig Alkohol mit Natronlauge angerieben wird, wodurch es schnell in Lösung geht. Diese verliert bald ihre rote Farbe und es scheidet sich ein gelber Körper ab. Es wird auf dem Wasserbad noch etwas eingedampft, dann abgesaugt, mit wenig absolutem Alkohol gewaschen und auf einem Tonteller gut abgepresst. Das ent-

standene gelbe Natriumsalz ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer löslich in Chloroform etc. Doch zersetzt sich das Salz sehr bald, wenn nicht überschüssiges Ätznatron vorhanden ist unter Abscheidung des Pyrazolonazobenzols.

Bei Einwirkung von Brom in Chloroformlösung auf das in Chloroform suspendierte Salz verschwindet die Farbe des Broms, und es wird solange solches langsam zugegeben, bis sie stehen bleibt. Das Salz wird dabei missfarbig gelb. Nach dem Absaugen bleibt ein hellbraunes kristallinisches Pulver zurück, das nach kurzem Auswaschen mit Chloroform goldgelbe Farbe annimmt. Beim Stehen mit Chloroform oder schneller beim Erhitzen mit diesem setzt sich Bromnatrium ab. Beim Veraschen gibt es gleichfalls einen weissen Rückstand von Bromnatrium. Nach dem Auskochen mit Chloroform wird vom Bromnatrium abfiltriert und das Filtrat zur Vertreibung des Lösungsmittels auf dem Wasserbad erwärmt. Der Rückstand ist schmierig verharzt.

Auf Zugabe von überschüssigem Brom entsteht eine Lösung des Natriumsalzes des Pyrazolonazobenzols, aus der ein bromhaltiges Produkt in glänzenden dunkelrotbraunen Nadeln auskristallisiert. Diese Verbindung erweist sich als ein Perbromid. Sie enthält gleichfalls noch Bromnatrium beigemengt, das sich beim Behandeln mit Chloroform abscheiden lässt. Geschieht dies mit sehr wenig Chloroform und in der Kälte, so erweist sich die zurückbleibende Verbindung identisch mit dem früher erhaltenen Perbromid. Es liefert nach Elimination des dreifach gebundenen Broms ein beständiges Bromprodukt mit zwei Atomen Brom vom Schmelzpunkt 227°.

Dies ist derselbe Körper, den man bei der direkten Einwirkung von Brom auf Pyrazolonazobenzol erhält. Es ist also auch auf diese Weise nicht möglich, eine im Pyrazolonkern substituierte Bromverbindung zu erhalten. Hier wird also bei der Bromierung des Natriumsalzes zuerst das Natrium unter Wiederherstellung des Pseudosäuretypus des Pyrazolonazobenzols herausgenommen und dann tritt Bildung des Per-

bromids unter gleichzeitiger Substitution in den Benzolkernen ein. Dieser Vorgang beweist wieder, dass die Knorr'sche Verbindung den Azotypus besitzt und dürfte damit die Frage ihrer Konstitution wohl hinreichend gelöst sein. Man wird also bei allen jenen Bildungsweisen dieser Verbindungen, bei welchen der eine Komponent Phenylhydrazin ist, eine intermediäre Umlagerung desselben zum Azotypus annehmen müssen.

## II. Teil.

### Über das Tartrazin.

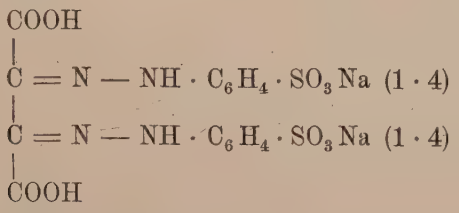
Unter dem Namen Tartrazine wurden in den 80er Jahren einige gelbe Farbstoffe bekannt, die sich durch grosse Licht- und Walkechtheit auszeichneten. Es sind dies die Einwirkungsprodukte der Sulfosäuren von Phenyl-, Tolyl-, Xylyl-, α- und β-Naphtylhydrazin etc. auf Dioxyweinsäure. Sie geben der tierischen Faser schöne goldgelbe Farbe und färben auch metallische Beizen an. Im Handel hat sich aber nur hauptsächlich das Tartrazin selbst eingeführt, das Reaktionsprodukt der Phenylhydrazin-p-sulfosäure mit dioxyweinsaurem Natrium. Es findet in Form des in Wasser leicht löslichen Natriumsalzes Anwendung.

Für die Herstellung des Tartrazins gibt es zwei Methoden. Die erste ist die zuerst in der Bindschedler'schen Fabrik für chemische Industrie in Basel ausgearbeitete und durch D.R.P. 34294[68]) geschützte Darstellung aus Dioxyweinsäure und zwei Molekülen Phenylhydrazin-p-sulfosäure. Die Gewinnung auf die zweite Art geschieht nach dem englischen Patent 5693: Einwirkung von einem Mol. Oxalessigester auf ein Mol. Phenylhydrazinsulfosäure und Kuppeln des entstandenen Monohydrazons mit Diazobenzolsulfosäure. Durch diese Darstellungsweise ist nach den Erfahrungen über das Phenylmethylpyrazolonazobenzol die Möglichkeit, dass das Tartrazin eine Azoverbindung ist, schon angedeutet. Durch Verseifung des Esters entsteht dann der Farbstoff. Beide Verfahren stammen von Ziegler.

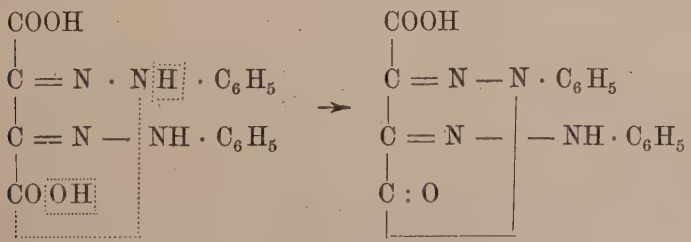
Die ersten Arbeiten über die Konstitution des Tartrazins sind von Ziegler und Locher[69]) ausgeführt, die den Farb-

[68]) Ber. Ref. 19. 74.
[69]) Ber. 20. 834.

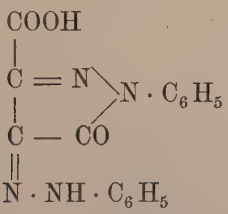
stoff als Dinatriumsalz der p-Disulfosäure der Diphenylizindioxyweinsäure, also als Hydrazonverbindung auffassen von folgender Formel:



Bald darauf zeigten aber die Arbeiten von Knorr,[70]) dass das Tartrazin ein Pyrazolonderivat ist. Dies kommt dadurch zustande, dass der Stammkörper der Verbindung, die Diphenylizindioxyweinsäuse, unter Wasserabspaltung und gleichzeitiger Ringbildung in den substituierten Pyrazolonkern übergeht, wie es folgende Formeln nach Knorr veranschaulichen:



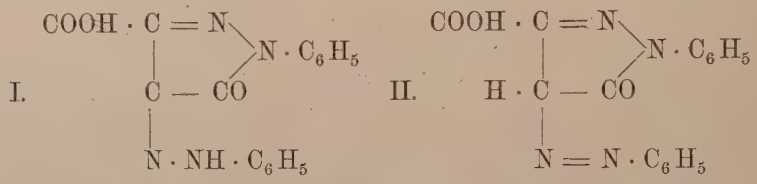
oder



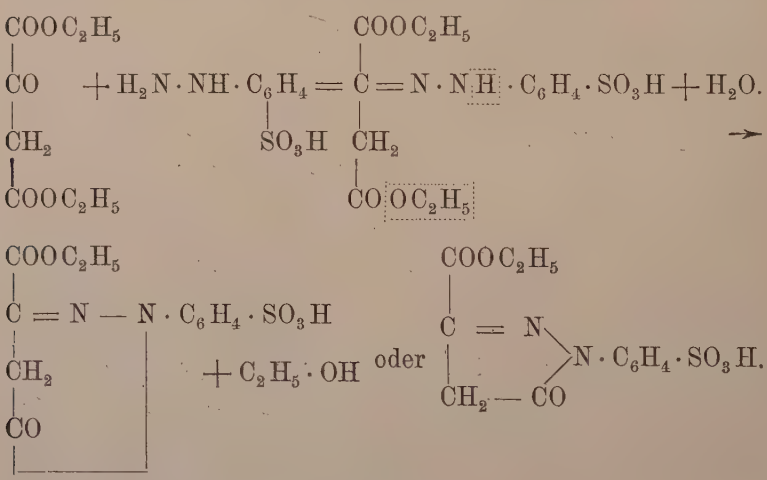
Es erfolgt diese Umwandlung beim Kochen der Verbindung mit Eisessig, also beim Umkristallisieren, ferner, wenn man die alkalische Lösung in Eisessig einfliessen lässt. Im Gegensatz zu der gelben Verbindung der Diphenylizindioxy-

[70]) Ber. 21. 1204.

weinsäure, die unter Zersetzung etwas über 200° schmilzt, hat das Pyrazolonderivat orangegelbe Farbe und den Schmelzpunkt 230—232°. Ziegler und Locher haben dies Produkt als Acetylderivat der Diphenylizindioxyweinsäure angesehen. Knorr nennt die Verbindung Phenylhydrazinketophenylpyrazolonkarbonsäure (I), spricht sie also auch als Hydrazonverbindung an, während sie als Azoverbindung die Formel II haben müsste:

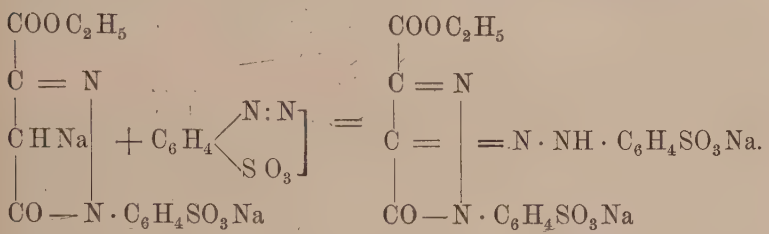


Die Pyrazolonringbildung bestätigte später Anschütz[71]) durch eingehende Untersuchungen am Tartrazin selbst, sowie an der Muttersubstanz des Farbstoffes. Er ermittelte, dass in der ersteren Verbindung ein Trinatriumsalz vorliegt. Ferner gibt er Aufklärung über den Verlauf der Reaktion bei der Bildung des Tartrazins nach der zweiten Herstellungsmethode. Sie verläuft danach nach folgenden Gleichungen:

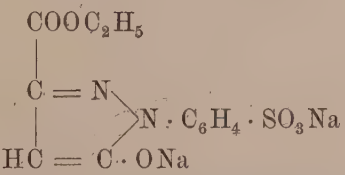


[71]) Ann. 294. 219.

Die Ringbildung erfolgt hier unter Abspaltung von Alkohol, die schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam vor sich geht und durch Erwärmen auf 100° beschleunigt werden kann. Anschütz nennt diese Verbindung abkürzend Tartrazinogensulfosäure und die nicht sulfurierte Tartrazinogensäure. Die weitere Bildung des Tartrazins formuliert er dann folgendermassen:



Somit kommt Anschütz zu dem Schluss, dass das Tartrazin kein Osazon, sondern ein Hydrazonopyrazolon ist; er hält es also nicht für eine Azoverbindung, wie es gerade nach diesem Prozess möglich wäre, sondern nimmt im Gegenteil Wanderung des Wasserstoffs vom Kohlenstoff zum Stickstoff an. Nimmt man dagegen nach Hantzsch für das Dinatriumsalz der Tartrazinogensulfosäure die Formel:



an, so ist klar, dass Diazobenzolsulfosäure auf dieses unter Bildung einer echten Azoverbindung einwirken kann, wenn nachherige Wanderung von Wasserstoff nicht mehr stattfindet, die ja auch durch die Versuche am Pyrazolonazobenzol als durchaus unwahrscheinlich erscheint.

Der Auffassung von Anschütz schliessen sich Guehm und Benda[72]) an, die zuerst[73]) die Ziegler'sche Formel angenommen hatten, sprachen also auch für die Hydrazonstruktur.

[72]) Ann. 299. 101.
[73]) Ber. 29. 2017.

Wie nach V. Meyer und Japp und Klingemann (l. c.) bei Einwirkung von Diazoniumchlorid auf β-Ketonsäureester Hydrazone entstehen und nicht Azoverbindungen, so bildet sich nach Wislicenus und Jensen[74]) bei der Reaktion zwischen Diazobenzolchlorid und Oxalessigester nicht Benzolazooxalessigester, sondern das Monohydrazon des Dioxyweinsäureesters. Diese Bildung verläuft also nicht nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5N{:}N\cdot Cl + H_2C(CO\cdot CO\cdot OC_2H_5)\cdot CO\cdot OC_2H_5 \rightarrow C_6H_5N{:}N-CH(CO\cdot CO\cdot OC_2H_5)\cdot CO\cdot OC_2H_5,$$

sondern die entstehende Verbindung hat folgende Struktur:

$$C_6H_5\cdot NH\cdot N = C(CO\cdot CO\cdot OC_2H_5)\cdot CO\cdot OC_2H_5$$

Sie reagiert mit einem weiteren Molekül Phenylhydrazin und liefert das Osazon des Dioxyweinsäureesters, das durch Ringschluss den Phenylhydrazonketopyrazolonkarbonsäureester bildet. Die so erhaltene Verbindung ist identisch mit der von Knorr (l. c.) aus Dioxyweinsäure und von Wislicenus und Scheidt[75]) aus Äthoxyloxalessigester hergestellten. Auf die obige Herstellung aus Oxalessigester hatte schon R. Meyer[76]) hingewiesen, der aber geneigt ist, für diese Verbindung wie auch für das Tartrazin selbst die Azostruktur anzunehmen.

V. Meyer[77]) lässt die Frage bezüglich der Konstitution des Tartrazins unentschieden, dagegen spricht sich E. Fischer für die Hydrazonformel aus. Die neuesten Abhandlungen über dies Thema stammen von Bernthsen[78]) und von Eibner,[79]) die beide zu Gunsten der Azostruktur sprechen.

---

[74]) Ber. 25. 3451.
[75]) Ber. 24. 4210.
[76]) Ber. 21. 118. Chemiker-Zeitung 1887. 836.
[77]) Ber. 21. 17.
[78]) Chemiker-Zeitung 1898. 456.
[79]) Ber. 36. 2692.

Bernthsen, der schon früher[80]) auf die Möglichkeit der Azostruktur hingewiesen hatte, schliesst unter anderem auch aus dem Verhalten des Tartrazins bei der Reduktion darauf, doch kann, wie im ersten Teil ausgeführt, der Verlauf der Reduktion nicht zwischen Azo- und Hydrazoverbindung entscheiden.

So sind, wie man sieht, die Meinungen bezüglich der Konstitution des Tartrazins noch sehr geteilt. Es soll im folgenden versucht werden, neues Material beizubringen, welches zur Aufklärung der Frage beitragen könnte.

Die Untersuchung wurde an der Muttersubstanz des Tartrazins, also an der nicht sulfurierten Verbindung, vorgenommen und konnte sich nach den im ersten Teil gemachten Erfahrungen nur auf ihr Verhalten gegen Brom beziehen. Ein eventuell zu erhaltendes Perbromid würde nämlich einen neuen Stützpunkt für die Azostruktur der Verbindung geben.

## Herstellung der Diphenylizindioxyweinsäure und der Phenylpyrazolonkarbonsäure.

Wie im vorhergehenden ausgeführt, entsteht die Muttersubstanz des Tartrazins, das 1-Phenyl-3-karboxyl-4-phenylhydrazonopyrazolon von Anschütz oder die Phenylhydrazonketopyrazolonkarbonsäure von Knorr durch Ringschluss unter Wasserabspaltung aus der Diphenylizindioxyweinsäure.

Diese wurde nach der Vorschrift von Ziegler und Locher[81]) aus dioxyweinsaurem Natron und salzsaurem Phenylhydrazin hergestellt. Aus dem zunächst ausfallenden hellgelben Monokondensationsprodukt bildet sich beim Erwärmen das Dikondensationsprodukt. Es ist ein hellorangegelbes Pulver, das schwer löslich in Wasser ist, sich aber leichter in Alkohol und Eisessig löst. Die Verbindung schmilzt nach schon vorher beginnender Zersetzung etwas über 200°.

---

[80]) Ber. 21. 745.
[81]) Ber. 20. 836.

Zur Überführung in das Pyrazolonderivat wird die Substanz so lange mit Eisessig am Rückflusskühler gekocht, bis die gelbe Farbe der Lösung in helles Rot umgeschlagen ist. Beim Erkalten scheidet sich neben dunkler gefärbten grösseren Kristallen ein orangegelbes, kristallinisches Pulver, die Phenylhydrazonketopyrazolonkarbonsäure, ab. Sie schmilzt unter Gasentwicklung bei 232°.

### Einwirkung von Brom auf die Phenylhydrazonketophenylpyrazolonkarbonsäure.

Da die Verbindung in den hier anwendbaren Lösungsmitteln in der Kälte ziemlich schwer löslich ist, so wurde sie in Chloroform nur suspendiert und nach Zusatz von viel Brom in der Reibschale sorgfältig verrieben. Es beginnt nach einiger Zeit eine schwache Bromwasserstoffentwicklung ohne merkbare Erwärmung. Die Reaktion ist erst nach tagelangem Stehen beendigt. Es wird abgesaugt, mit bromhaltigem Chloroform gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Nach dem Trocknen riecht die Substanz nicht mehr nach Brom, gibt aber die Beilstein'sche Halogenprobe. Es wird sofort für die Brombestimmung abgewogen. Diese ergab einen Bromgehalt der Substanz von 20,70%.

0,1451 g Substanz gaben 0,0706 g AgBr oder 20,70% Br.

Eine andere Portion wurde bis zur Gewichtskonstanz über Kalk stehen lassen und dann analysiert.

Es gaben 1. 0,1365 g Substanz 0,0658 g AgBr.
2. 0,1468 g „ 0,0709 g „

Berechnet für $C_{16}H_{11}N_4O_3Br$: 20,67% Br.

Gefunden: 1. 20,52%, 2. 20,55% Br.

Demnach ist in diesem Falle kein Perbromid entstanden, die Verbindung gibt über Kalk kein Brom ab, sondern hat überhaupt nur ein Atom Brom aufgenommen. Das entstandene Produkt, nur wenig dunkler als das Ausgangsmaterial gefärbt, ist schwer löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Zum

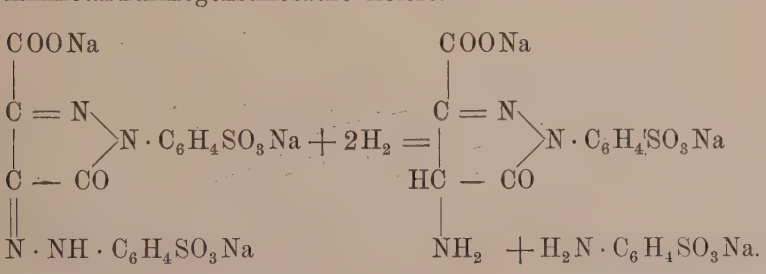
Umkristallisieren eignet sich am besten Eisessig. Der Körper scheidet sich daraus in kurzen Nadeln ab und schmilzt bei 258°. In Wasser ist er fast ganz unlöslich, dagegen leicht löslich in Ammoniak und Natronlauge unter Bildung der entsprechenden Salze, die bei starker Konzentration ausfallen.

Das Brom ist in der Verbindung fest gebunden, an Ammoniak oder Natronlauge wird es nicht abgegeben. Da die Substanz sich unter Bromwasserstoffentwicklung gebildet hat, ist anzunehmen, dass das Brom ein Wasserstoffatom in einem der beiden Kerne ersetzt hat.

Die Reduktion der Substanz bestätigt dies. Zum Vergleich wurde auch die bromfreie Verbindung reduziert.

### Reduktion der Phenylhydrazonketophenylpyrazolonkarbonsäure.

Sie gelingt leicht mit 50prozentiger Essigsäure und Zinkstaub und verläuft analog der des Tartrazins selbst, die, von Anschütz[82]) ausgeführt, als Endprodukte Sulfanilsäure und Aminotartrazinogensulfosäure liefert:




Die durch die Reduktion farblos gewordene Lösung wird abfiltriert, wobei sie sich sogleich rot färbt. Beim Stehen und Erwärmen wird sie immer dunkler und scheidet nach einiger Zeit eine kristallinische dunkelrote Verbindung ab, die nach dem Trocknen ein violettes Pulver darstellt. Dieses ist ziemlich schwer löslich, in Natronlauge mit roter Farbe, die beim

[82]) Ann. 306. 1.

Stehen oder Erhitzen in Gelb übergeht. Die Verbindung schmilzt bei 300° noch nicht. Sie erinnert in ihrer Entstehung und ihrem Verhalten an die Rubazonsäure und ist wohl als eine entsprechende Verbindung aufzufassen, die statt der Methylgruppen zwei Karboxylgruppen enthält und durch teilweise Oxydation aus der Aminopyrazolonkarbonsäure entstanden ist. Die sulfurierte Aminoverbindung, die bei der Reduktion des Tartrazins entsteht, ist dagegen viel beständiger und lässt sich in Form ihres Natriumsalzes isolieren. Die obige der Rubazonsäure ähnliche Verbindung erwähnt auch Bernthsen.[83])

Die Annahme, dass die vorliegende Verbindung aus Aminopyrazolonkarbonsäure entsteht, findet in der Tatsache eine Stütze, dass bei der Reduktion andererseits sich Anilin bildet, sowie in dem Verlauf der Reduktion entsprechender Verbindungen, wie des Tartrazins selbst und des Phenylmethylpyrazolonazobenzols.

Versetzt man die filtrierte Reduktionsflüssigkeit mit überschüssiger Natronlauge, so erhält man beim Destillieren mit Wasserdampf oder beim Ausschütteln mit Äther Anilin.

### Reduktion der bromierten Phenylhydrazinketophenylpyrazolonkarbonsäure.

Diese Reduktion wurde gleichfalls mit 50prozentiger Essigsäure und Zinkstaub ausgeführt und verläuft ebenso glatt wie bei der bromfreien Verbindung. Die Reduktionsflüssigkeit wird nach dem Abfiltrieren vom überschüssigen Zink mit Natronlauge übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird mit Chlorcalcium getrocknet und hinterlässt nach dem Verdunsten des Äthers schwach gelblichbraun gefärbte Tropfen, die den charakteristischen Geruch des p-Bromanilins haben. Beim Berühren mit dem Glasstab erstarren sie zu fast farblosen Kriställchen, die nach dem Umkristallisieren bei 63° schmelzen. Sie sind bromhaltig und

[83]) Chemiker-Zeitung 1898. 457.

geben mit Chlorkalklösung eine charakteristische, braunrötliche Färbung. Es liegt also p-Bromanilin vor.

Die alkalische Lösung wird nach dem Trennen von der ätherischen schwach angesäuert und eingeengt. Sie hat sich während des Ausschüttelns mit Äther schon schwach rot gefärbt und nimmt schliesslich eine violette Farbe an, bis Abscheidung eines roten bis violetten Körpers beginnt. Dieser ist bromfrei und erweist sich als identisch mit dem bei der Reduktion der nicht bromierten Verbindung erhaltenen.

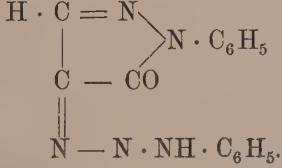
Hiermit ist das Resultat der Analysen bestätigt, dass nämlich die Phenylhydrazonketophenylpyrazolonkarbonsäure bei der Behandlung mit Brom nur ein Atom aufgenommen hat, und bewiesen, dass dieses wie beim Phenylmethylpyrazolonazobenzol in den Kern tritt und nicht den Methinwasserstoff ersetzt, der auch hier reaktionsunfähig zu sein scheint.

Der Grund, warum sich im vorliegenden Falle kein Perbromid gebildet hat, ist vielleicht in der Anwesenheit der stark negativen Karboxylgruppe zu suchen, die den Eintritt oder die Anlagerung des gleichfalls stark negativen Broms erschwert. Erfolgt doch die Aufnahme des einen Atoms in dem von ihr am weitest entfernten Phenylrest schon recht schwer und wird in dem ihr benachbarten gänzlich verhindert. Auch durch Erwärmen gelang es nicht, mehr Brom in die Verbindung einzuführen.

Es soll nun nach Elimination der Karboxylgruppe das Verhalten der Verbindung gegen Brom betrachtet werden.

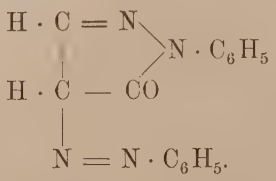
### Phenylhydrazonketophenylpyrazolon.

Entsprechend der Formulierung des Tartrazins wird auch diese Verbindung von Knorr,[84]) der sie zuerst hergestellt hat, als Hydrazonverbindung aufgefasst und benannt:



[84]) Ber. 21. 1204.

Man könnte sie jedoch auch als ein Phenylpyrazolonazobenzol, also als Azoverbindung, auffassen:



Man erhält die Verbindung durch vorsichtiges Erhitzen der Phenylhydrazinketophenylpyrazolonkarbonsäure (nach Knorr im Ölbad auf den Schmelzpunkt). Dies geschieht am besten in kleinen Portionen von höchstens 1—1½ g. Das Schmelzen der Substanz ist von lebhafter Kohlensäureentwicklung begleitet. Es hat sich als zweckmässig gezeigt, das Erhitzen nicht bis zur Beendigung derselben fortzusetzen, da sonst eine weitergehende Zersetzung zum Teil stattfindet; man unterbricht, sobald eben alles geschmolzen ist. Es hinterbleibt eine braune bis schwarze Masse. Sie lässt sich am besten reinigen durch mehrmaliges Auskochen mit kleinen Mengen Alkohol, wobei die Verunreinigungen zuerst gelöst werden. Man erhält so ein gelbbraunes Pulver, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 150° schmilzt. Es sind Kriställchen von wenig ausgesprochener Form.

Die Verbindung ist in Natronlauge löslich, was ganz entschieden zu Gunsten der Azostruktur spricht. Es gelang hiefür in dem Verhalten der karboxylhaltigen Verbindung gegenüber Natronlauge einen weiteren Beweis zu erbringen.

### Natriumsalze der Phenylhydrazonketophenylpyrazolonkarbonsäure oder der Benzolazophenylpyrazolonkarbonsäure.

Bei Behandlung dieser Verbindung mit überschüssiger Natronlauge oder besser mit Alkoholat entsteht ein hellgelber, in viel Wasser leicht löslicher Körper. Die Natriumbestimmung der mit wenig absolutem Alkohol ausgewaschenen Substanz ergab, dass sie zwei Atome Natrium enthält.

0,1580 g Substanz gaben 0,0625 g $Na_2SO_4$ oder 12,81 % Na.
Berechnet für $C_{16}H_{10}N_4O_3Na_2$: 13,07 % Na.

Hieraus folgt, dass in der Verbindung nicht nur die Karboxylgruppe, sondern auch der Pyrazolonkern zur Salzbildung befähigt ist, was ebenso für die Azostruktur dieser Verbindung spricht, wie die Fähigkeit des Phenylmethylpyrazolonazobenzols, ein Natriumsalz zu bilden.

Charakteristisch ist ferner das Verhalten des Dinatriumsalzes gegen Wasser oder Kohlensäure. Beim Befeuchten mit Wasser oder beim Liegen an der Luft wird das Salz tieforangerot. Die so erhaltene Verbindung ist nicht die freie Karbonsäure. In verhältnismässig reinem Zustand erhält man diese zweite Verbindung, wenn man in die möglichst konzentrierte Lösung des Dinatriumsalzes Kohlensäure einleitet, wobei ein orangeroter Niederschlag ausfällt, oder das Salz nur mit soviel Wasser erwärmt, dass gerade Lösung eintritt und erkalten lässt. Die Verbindung kristallisiert dann in orangeroten kleinen Prismen. Die Natriumbestimmung der auskristallisierten (1.) und der mit Kohlensäure gefällten (2.) Substanz ergab, dass ein Mononatriumsalz vorliegt.

1. 0,0954 g Substanz gaben 0,0193 g $Na_2SO_4$.
2. 0,1186 g „ „ 0,0228 g „

Berechnet für $C_{16}H_{11}N_4O_3Na$: 6,9 % Na.
Gefunden: 1. 6,4 %, 2. 6,2 % Na.

Das erwähnte Verhalten der Dinatriumverbindung gegen Wasser und Kohlensäure und die Eigenschaften der Mononatriumverbindung zeigen, dass die Phenylhydrazinketophenylpyrazolonkarbonsäure von Knorr Alkali in zweierlei Weise aufnimmt. Das Mononatriumsalz ist ein echtes karbonsaures Salz. Das zweite eingetretene Natriumatom dagegen kann nur in der Weise wie das Natrium im Natriumacetessigester und wie in der Natriumverbindung des Pyrazolonazobenzols gebunden sein, das heisst, es gehört auch die Muttersubstanz des Tartrazins zu den gemischten Azoverbindungen.

Mit verdünnten Säuren geben das Di- und das Mononatriumsalz natürlich die ursprüngliche Verbindung vom Schmelzpunkt 230—232° wieder.

Einwirkung von Brom auf Phenylpyrazolonazobenzol.

Das Phenylpyrazolonazobenzol wurde in Chloroform gelöst und langsam Brom zugegeben. Nach einiger Zeit ist eine ganz schwache Bromwasserstoffentwicklung bemerkbar. Aus der Lösung kristallisiert ein dunkelbrauner bis rotbrauner Körper aus, dessen Menge durch Zusatz von etwas Brom noch bedeutend vermehrt wird.

Die entstandene Substanz kristallisiert in derben verwachsenen Prismen, die stark nach Brom riechen und beim Stehen an der Luft zerfallen. Mit Ammoniak entwickeln sie Stickstoff und es bleibt ein gelbbraun gefärbter Körper zurück, der aber auch noch Brom enthält. Die Flüssigkeit enthält Bromwasserstoff. Es ist demnach tatsächlich ein Perbromid entstanden und damit die Richtigkeit obiger Annahme bewiesen.

Die Existenz des Perbromids ist neben dem Verhalten der karboxylhaltigen Verbindung ein schwerwiegender Grund, obiger Verbindung die Azostruktur zuzuschreiben und sie folglich auch für das Tartrazin selbst anzunehmen.

Nach Ergebnissen der Analysen einiger Bromprodukte verschiedener Herstellungen vermag die Verbindung je nach den Verhältnissen verschieden viel Brom aufzunehmen. Die Brombestimmungen nach Carius ergaben folgendes:

0,1272 g Substanz gaben 0,1424 g AgBr oder 47,64% Br.
Berechnet für $C_{15}H_{11}N_4OBr_3$: 47,71% Br.

0,1162 g Substanz gaben 0,1502 g AgBr oder 55,00% Br.
Berechnet für $C_{15}H_{11}N_4OBr_4$: 54,89% Br.

Ausserdem wurden noch verschiedene zwischen beiden liegende Resultate erhalten, die auf keine Formel stimmen. Es erinnert dies an die Beobachtungen Werigos (l. c.) bei

Einwirkung von Brom auf Azobenzol, wobei allerdings die Additionsfähigkeit bis zu fünf und sechs Atomen Brom steigt.

Nach Abscheidung des lose gebundenen Broms durch Stehenlassen über Kalk oder Behandeln mit Ammoniak bleibt ein bromhaltiges Substitutionsprodukt zurück. Es kristallisiert aus Chloroform in kleinen, derben, verwachsenen Kristallen vom Schmelzpunkt 224°.

0,1243 g Substanz gaben 0,0689 g AgBr, entspr. 23,57% Br.
Berechnet für $C_{15}H_{11}N_4OBr$: 23,32% Br.

Die Verbindung enthält also ein Atom Brom, das, wie man nach den bisherigen Beobachtungen wohl mit Recht annehmen kann, in dem Benzolkern sitzt, der nicht direkt am Pyrazolonkern hängt. Durch die Löslichkeit der Verbindung in Natronlauge wird ferner bestätigt, dass auch hier der Methinwasserstoff nicht durch Brom ersetzt ist.

Im Zusammenhang mit den Resultaten der erwähnten Forscher über die Zusammensetzung des Tartrazins darf also auch aus den hier angegebenen Versuchen geschlossen werden, dass das Tartrazin ebenso wie das Phenylmethylpyrazolonazobenzol zu den gemischten Azoverbindungen zu rechnen ist.

## Über das Cyklopentadienazobenzol.

Anhangsweise sei hier noch das Verhalten der von Eibner (l. c.) hergestellten Verbindung gegen Brom erwähnt, das aber wegen Mangel an Zeit und genügendem Material nur qualitativ geprüft werden konnte.

Die Herstellung des Cyklopentadienazobenzols, die schon von J. Thiele[85]) versucht worden ist, gestaltet sich folgendermassen: Das käufliche Dicyklopentadien[86]) wird mit Fraktionieraufsatz destilliert, wobei sich das Polymerisationsprodukt in Cyklopentadien zerlegt. Die Temperatur steigt anfangs bis 100° und höher, geht aber dann zurück, so dass man ein Destillat von 41 bis ca. 65° erhält. Dieses wird in Benzol aufgefangen.

Unterdessen stellt man eine Diazoniumchloridlösung her. Die beiden äquivalenten, eiskalten Lösungen werden in eine Flasche gegossen, die berechnete Menge essigsauren Natrons zugesetzt und etwa $1^1/_2$ Stunde geschüttelt.

Nach kurzer Zeit färbt sich das Benzol braun und später schwarz. Die Reaktion ist von einer Gasentwicklung begleitet, weshalb man die Flasche von Zeit zu Zeit öffnen muss. Im Scheidetrichter wird dann die wässerige Lösung von der Benzolschicht getrennt. Aus letzterer sind nach dem Verdunsten des Benzols nur Spuren der gewünschten Verbindung zu eliminieren. In der Hauptsache erhält man schwarze, harzige Massen.

Aus der wässerigen Lösung scheidet sich dagegen ein brauner Körper ab, der die gesuchte Verbindung, allerdings noch unrein, darstellt. Die Ausbeute ist gering. Es wurde versucht, sie zu erhöhen durch Zutropfenlassen der gekühlten benzolischen Lösung und der des Natriumacetats zur gekühlten

[85]) Ber. 33. 666.

[86]) Krämer und Spilker. Ber. 29. 552.

Diazoniumlösung unter Rühren, doch war der Unterschied nicht gross.

Das erhaltene Cyklopentadienazobenzol ist löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Zum Umkristallisieren eignet sich Aceton. Die Verbindung kristallisiert daraus in hellbraunen Blättchen vom Schmelzpunkt 130°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab auf die Formel:

stimmende Werte.

0,1310 g Substanz gaben 20,2 ccm N von 17° bei 716 mm Druck.

Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2$: 16,47% N, gefunden: 16,83% N.

Auf Zusatz von Brom zu der in Chloroform gelösten Verbindung tritt sofort Dunkelfärbung ein. Nach einiger Zeit beginnt schwache Bromwasserstoffentwicklung und Abscheidung von dunkel gefärbten Kristallen. Diese geben an der Luft Brom ab und entwickeln mit Ammoniak Stickstoff. Es ist demnach ein Perbromid entstanden.

Nach dem Behandeln mit Ammoniak bleibt ein etwas heller gefärbter Körper zurück, der durch mehrmaliges Auskochen mit Alkohol, worin er schwer löslich ist, gereinigt wird. Beim Kochen des Perbromids mit Ammoniak tritt leicht Verharzung ein, weshalb das lose gebundene Brom besser durch Alkohol entfernt wird.

Die zurückbleibende Verbindung ist hellbraun gefärbt, schmilzt bei 232° und enthält noch Brom. Es hat daher auch offenbar Substitution von Brom stattgefunden. Diese Verbindung konnte wegen Zeitmangels nicht mehr genauer charakterisiert werden.

Die Tatsache, dass das Derivat des Cyklopentadiens mit Diazobenzol unzweifelhaft ein Perbromid bildet, dürfte sehr zu Gunsten seiner Auffassung als Azoverbindung sprechen.

An dieser Stelle sei es mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. A. Lipp und Herrn Privatdozent Dr. A. Eibner, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung vorliegende Arbeit entstand, für das ihr entgegengebrachte Interesse nochmals meinen besten Dank zu sagen.